Пиросправка.

Справочник по взрывчатым веществам, порохам и пиротехническим составам.

Издание 6

АВТОР ЭТОЙ КНИГИ РЕШИТЕЛЬНО ПРОТИВ ЛЮБЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ ТЕРРОРИЗМА И ЭКСТРЕМИЗМА. ЧИТАЯ ЭТУ КНИГУ ВЫ СОГЛАШАЕТЕСЬ С ТЕМ, ЧТО АВТОР СПРАВОЧНИКА НЕ МОЖЕТ НЕСТИ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ 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 2012

Оглавление:

Предисловие....4
Энергоемкие материалы с правовой точки зрения....6
1.0 Энергоемкие материалы....9
2.0 Взрывчатые вещества. Основные принципы, свойства и характеристики....10
2.1 Взрывчатые вещества (далее ВВ) 10
2.2 Характеристики ВВ:....15
2.3 Новые и перспективные ВВ....26
2.4 Способы изготовления энергоемких материалов....27
2.5 Нитрование....28
3.0 Инициирующие ВВ....30
3.1 Фульминаты или соли гремучей кислоты....32
3.2 Неорганические азиды....34
3.3 Органические азиды....40
3.4 Стифнаты – соли стифниновой кислоты (тринитрорезорцина) C6H(NO2)3(OH)2 41
3.5 Производные тетразола 43
3.6 Комплексные соединения....46
3.7 Нитрозогуанидин, (NH2)C(=NH)NHNO....50
3.8 Диазосоединения....50
3.9 Органические перекиси....52
3.10 Ацетилениды (соли ацетилена)....56
3.11 Соли ароматических нитрофуроксанов....57
4.0 Индивидуальные бризантные ВВ....59
4.1 Ароматические нитросоединения....60
4.2 Нитрамины....92
4.3 Нитроэфиры 126
4.4 Алифатические нитросоединения....138
4.5 Производные нитробензофуроксанов:....148
4.6 Нитрофуразаны и нитрофуроксаны....151
4.7 Производные имидазола, пиразина и пиридина....155
4.8 Производные триазола....158
4.9 Высокоазотные энергоемкие вещества....161
4.10 Нитрозосоединения....162
4.11 Энергоемкие соли азотной кислоты....164
4.12 Энергоемкие соли хлорной кислоты....168
4.13 Энергоемкие соли динитроазовой кислоты и соли тринитрометана....170
5.0 Смесевые бризантные взрывчатые вещества....172
5.1 Литьевые взрывчатые смеси на основе плавких ВВ....172
5.2 Бризантные ВВ с флегматизатором....179
5.3 Пластизольные ВВ....189
5.4 Эластичные ВВ (Sheet explosives)....190
5.5 Пластичные ВВ (Пластйты)....191
5.6 Пастообразные ВВ (Paste Extrudable Explosives, PEX)....195
5.7 Жидкие ВВ (ЖВВ)....196
5.8 Термобарические смеси....197
5.9 Эвтектические литьевые смеси....199
5.10 Аммиачноселитренные ВВ (АСВВ)....201
5.11 Нитроглицериновые ВВ 216
5.12 Астролиты....219
5.13 Перхлоратные ВВ 220
5.14 Гранипоры....221
6.0 Пороха. Краткое описание....222
6.1 Коллоидные (нитроцеллюлозные или бездымные) пороха и ракетные топлива. ...227
6.2 Смесевые пороха....238
6.3 Пороха смешанного типа....250
7.0 Пиротехнические составы....251
7.1 Ударные, электровоспламенительные и терочные составы....252
7.2 Воспламенительные составы 257

7.3 Замедлительные составы (Delay).....262
7.4 Зажигательные составы.....266
7.5 Дымовые маскирующие составы.....268
7.6 Дымовые сигнальные составы.....273
7.7 Осветительные составы.....276
7.8 Сигнальные составы.....280
7.9 Составы для ИК мишеней-ловушек.....285
7.10 Трассирующие составы 286
7.11 Звуковые и имитационные составы.....288
8.0 Вспомогательные компоненты ВВ и пиротехнических составов.....289
8.1 Окислители.....289
8.2 Окрашивающие пламя компоненты пиротехнических составов.....291
8.3 Горючие.....292
8.4 Интенсификаторы свечения.....295
8.5 Органические связующие.....296
8.6 Пластификаторы.....300

Предисловие

"АВТОР ЭТОЙ КНИГИ РЕШИТЕЛЬНО ПРОТИВ ЛЮБЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ ТЕРРОРИЗМА И ЭКСТРЕМИЗМА. ЧИТАЯ ЭТУ КНИГУ ВЫ СОГЛАШАЕТЕСЬ С ТЕМ, ЧТО АВТОР СПРАВОЧНИКА НЕ МОЖЕТ НЕСТИ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ 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"

Администрация интернет-ресурса, широко известного в узких кругах как «Эксп», решила возобновить проект «Пиросправка». Ресурс «Эксплодерс» за свою более чем 10-ти летнюю историю стал для многих людей островком достоверной информации в области энергоемких материалов, а также просто местом для общения.

Бывшие адреса ресурса:

http://book.by.ru/cgi-bin/book.cgi?book=PYROMANIYA	2000-2003
http://www.members.lycos.co.uk/pyroforum/index.php	2003-2005
http://www.exploders.info	2005-2010
https://piroman.org	2011-2012

Из-за нехватки средств на поддержание хостинга адрес сайта «piroman.org» прекратил свое существование. Впрочем, виновато не столько отсутствие денег, сколько несогласованность действий администрации сайта, не сумевшей набрать требуемую денежную сумму в срок. Надеемся, что на новом адресе подобных проблем не будет.

На данный момент актуальный адрес сайта - **https://exploders.us**

Стоит предупредить форумчан - в сети появился ряд клонов «Экспа». Например «imploders.info», который был запущен не слишком дружественными гражданами для сбора ~~айпишников~~ денег за счет рекламы. Администрация «Экспа» не имеет никакого отношения к сайтам наподобие «imploders.info», и предупреждает об опасности посещения подобных ресурсов без грамотно настроенного фаервола и прокси-сервера.

«Пиросправка» задумывалась как своего рода отправная точка в изучении взрывчатых веществ, порохов и пиротехнических составов. Дело в том, что современная русскоязычная литература рассматривает энергоемкие материалы либо слишком ограниченно и формально, либо чересчур «научно», при этом ни в том, ни в другом случае у российского читателя не создается представления об общей ситуации в этой области. Автор постарался не просто сделать "конспект" хорошо известных книг по данной тематике, но и уделить побольше внимания новым веществам и составам, внедряемым за последние десятилетия в мире. Думаю, справочник будет весьма полезен начинающим пиротехникам, студентам соответствующих специальностей, экспертам-криминалистам и просто людям, интересующимся данной темой в образовательных целях. Среди многообразия веществ, способных к взрывному разложению, здесь рассмотрены взрывчатые вещества (ВВ) и составы, находящие реальное применение (или реальную возможность применения) в промышленности или военном деле. Автор 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 приведены ссылки 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, благодаря которым осуществить описанные рецепты становится не так просто, как кажется на первый взгляд. Это совсем не означает, что рецепты приведенные в этой книге намеренно не соответствуют действительности, они лишь слегка упрощены и человек, хорошо знакомый со спецификой химического синтеза нитросоединений может вполне безопасно их воспроизвести. Если же подобного опыта у человека нет, то скорее всего попытка синтеза окончится ничем. Таким образом, хотя бы частично обеспечена «Защита от дурака». Здесь НЕТ "общественно опасных" методов по

изготовлению взрывчатых веществ в домашних условиях, не требующих дефицитных реактивов или специального оборудования. Все рецепты списаны из открытых литературных источников, которые приведены в ссылках.

Имейте также ввиду, что изготовление ВВ, и пиротехнических изделий 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. Хотя еще более вероятно, что вами просто закроют «дырку» в отчетности. Нагнанная СМИ истерия, связанная с проявлениями терроризма, этому только поспособствует. По меньшей мере вас поставят на учет как потенциально опасных, ведь как никак наше государство традиционно считало и считает всех, кто обладает подобными знаниями опасными для общества (ну и, в первую очередь, опасными для этого самого государства).

Автор полагает, что на данный момент только за счет подобной литературы можно привлечь молодежь к проблеме развития Российской науки и промышленности энергоемких материалов, в условиях, когда порядка 90% ведущих специалистов в этой области уехало за границу или сменило профессию, а оставшиеся 10% в ближайшие годы уйдут на пенсию.

При подготовке материалов использовались книги и статьи из научных журналов и научных конференций, научные отчеты, доступные в Интернете, а также патентная литература. Список использованной литературы находится в конце каждой статьи. Использовались только открытые источники, более того, при желании все они могут быть найдены в любой приличной библиотеке или в Интернете (конечно при условии, что вы знаете где их можно найти). Несмотря на тщательнейшую многократную проверку исходных данных, при подготовке справочника могли быть допущены ошибки или опечатки, так что прошу по этому поводу сильно не ругать автора.

Еще раз напомню что эта книга не очередная «Поваренная книга (анархиста, террориста, экстремиста и т.п.)» с сомнительными и неизвестно кем придуманными рецептами. Это всего лишь конспект открытой литературы по теме взрывчатых веществ, порохов и пиротехники, его цель - собрать максимально объективные данные по основным свойствам и характеристикам энергоемких материалов.

Все характеристики, физ. величины в книге 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. Чтобы избежать возможных ошибок при переводе численных единиц, автор себе позволил некоторые числовые данные приводить не в системе СИ, а так, как это было написано в первоисточнике.

Отдельная благодарность следующим старожилам пироконференции за посильное участие в проекте «Пиросправка»: **Александру** aka **Alex**, **Dikobrazz-y**, **artem-y, Nightcat-y, alboro** и **HMTD**. Без их ценных замечаний и информационной помощи сей проект не был бы таким удачным. Особо стоит отметить работу **СЭП**-а по выявлению ошибок и опечаток.

22 апреля 2012г Vandal

Изменения, внесенные в шестое издание:

Исправлены и уточнены некоторые величины.

Введена глава "Энергоемкие материалы с правовой точки зрения".

2.2 - исправлена формула для определения плотности смесевых ВВ

2.3 - добавлена информация о пределах скорости детонации органических ВВ

4.2.13 - добавлен синтез БЦО.

4.2.19 - добавлен синтез HNIW и подкорректирована статья.

5.7 - добавлено ЖВВ для мин "Dragontooth"

5.12 - переработана глава "Астролиты"

Энергоемкие материалы с правовой точки зрения.

В Российской Федерации, как и во всех странах мира запрещен свободный оборот взрывчатых веществ, порохов и ограничен оборот пиротехники. Однако обсуждение энергоемких материалов (в том числе и взрывчатых веществ) не запрещено, если не затрагивается режимная информация. Пусть читатель не ехидничает, по поводу предупреждающего абзаца на первой странице книги. Она служит не для того, чтобы как-то «виртуально обезопасить» автора с юридической точки зрения (справочник и так юридически чист, т.к. является всего лишь компоновкой существующей литературы), а чтобы читатель понимал, что он сам ответственен за свои поступки. А не пенял на вредного «дядю» - что вот, дескать, научил окаяннный. Тем не менее, чтобы у людей не создавалось ложных суждений об этих вопросах, автор постарался предупредить читателя чем ему может грозить реализация всяческих рецептов изготовления взрывчатки. Хотя обсуждение взрывчатых веществ законно, за практическое применение, хранение и изготовление энергоемких материалов наступает уголовная ответственность. И если читатель решил на кухне вдруг «сварить взрывчатку» (из интереса или руководствуясь каким-либо замыслом), он должен четко представлять все возможные последствия. Во-первых он должен отдавать себе отчет, что в случае взрыва, кроме самого незадачливого «повара» могут пострадать окружающие люди. Например могут рухнуть несущие стены, либо вещество может сдетонировать при перевозке, как при взрыве автобуса в Тольятти в 2007году. Вместо того, чтобы ограничиваться напоминанием, что все действия с ВВ будут преследоваться по закону, автор решил доходчиво объяснить читателю как это произойдет на практике. Потому что с точки зрения потенциального правонарушителя «закон что дышло», а напоминать ему о том, что нужно эти самые законы соблюдать — пустой звук.

Как правило человеком, пытающимся самостоятельно изготовить взрывное устройство двигают следующие цели:

1. Попытаться заработать на продаже взрывчатых веществ
2. Воспользоваться взрывчаткой в преступных целях
3. Воспользоваться взрывчаткой в личных целях
4. Изготовить взрывчатку из любопытства

1. Как правило, попытку заработать на продаже взрывчатых веществ предпринимают молодые люди не слишком обремененные жизненным опытом (и интеллектом). Дело в том, что рынок сбыта самодельных взрывчатых веществ и устройств крайне ограничен. Вопреки распространенному мнению, криминальные структуры и террористы, как правило, имеют своих «специалистов», а также источники приобретения взрывчатки и ВУ. К тому же связываться с человеком со стороны для таких структур - это большой риск себя выявить.
   Обывателям взрывчатка, вроде как и не нужна. Как правило, обычные люди не то что самоделок - промышленных взрывных устройств боятся. Зато исходя из своих представлений обыватели обязательно сообщат представителям правоохранительных органов о человеке, который пытается продать самодельную «бомбу».
   Вообще такие «самоделкины» - типичные клиенты правоохранительных структур. Представители полиции очень любят дела с продажей ВВ и СВУ, т.к. это уголовное дело с практически 100% раскрываемостью. Молодых людей, которые хотят заработать на взрывчатке обычно берут с поличным при первой же попытке продажи. Им вменяют ст. 222 и 223 УК РФ. А именно незаконное изготовление, хранение, сбыт боеприпасов и взрывчатых веществ.
2. Если читатель собирается воспользоваться взрывчаткой в преступных целях — например отомстить обидчику - это тоже довольно сомнительное мероприятие. Во-первых для того чтобы успешно использовать СВУ, нужно быть хорошим специалистом в этой области. А если вы являетесь таким специалистом, то скорее всего уже находитесь на учете у правоохранительных органов и будете выявлены в ходе следственных мероприятий. Такие дела обычно раскрываются довольно легко, из-за особой специфики - не так уж много преступлений совершается при помощи взрывчатки.
   Известно множество случаев, когда дачники-любители, настрадавшись от ворья, размещают на своих приусадебных участках самодельные растяжки и мины-ловушки. Однако если вора покалечит или убьет, дачнику кроме ст. 222 УК РФ вменят еще и покушение на убийство. Стоит ли потерянный урожай клубники перспективы с десяток лет провести в местах не столь отдаленных — решать самому дачнику. Хотя, стоит отметить, что в большинстве случаев, эти

огородники подрываются сами, когда возвращаясь по весне, забывают об установленных растяжках. В итоге получают срок реальный или условный практически на ровном месте.

3. В личных целях применить ВВ довольно трудно. Как правило, эти личные цели ограничиваются глушением рыбы и взрывной корчевкой пней. На кафедре ХТОСА РХТУ им. Менделеева ходит байка, как один профессор корчевал пни на приусадебном участке взрывным способом. Следует понимать, что у него были реальные шансы близко познакомиться с отечественным правосудием. Впрочем, корчевал он пни еще в лохматые года, когда обстановка с ВВ была не такой напряженной, как сейчас. Тоже самое касается глушения рыбы.
4. Пиротехники-любители и «просто интересующиеся». Пожалуй, самая многочисленная кагорта индивидуумов с «шаловливыми ручками». В интернете существует множество форумов, групп в социальных сетях, посвященных энергоемким материалам. Стоит предупредить, что довольно большая часть таких ресурсов, если уж напрямую не контролируется правоохранительными органами и специальными службами, то уж точно имеют в социальной структуре ресурса своих представителей. И 90% «просто интересующихся» засвечиваются в первые дни своего пребывания. Хотя постановка «на карандаш» на практике обычно мало чем грозит пиротехнику-любителю, в случае каких-то громких преступлений, связанных с энергоемкими материалами, «интересующиеся» становятся потенциально уязвимыми и могут попасть в разработку. Даже если отдельные «любители» не совершили серьезных преступлений, ими могут закрыть дыру в отчетности, либо раскрутить на деньги. Особенно в интернете отслеживаются «намерения» участников.

   Безусловно, представители правоохранительных органов понимают, что закрывать подобные сайты, в большинстве случаев нецелесообразно, т.к. на их месте возникнут другие аналогичные. Гораздо проще пытаться контролировать такие ресурсы и выявлять потенциально наиболее «опасных» индивидуумов.

   Также следует отметить такой момент, что если какой-нибудь дурачок прочитает в интернете инструкцию как сделать бомбу, соберет СВУ и попадется полиции, то автора инструкции могут тоже привлечь к ответственности как соучастника. Стоит разъяснить, что это касается только «подробных методов», где пошагово изложена методика изготовления от взрывчатых веществ до конкретного взрывного устройства и в которых присутствуют определенные признаки, позволяющие их отнести к разряду «руководств». Правда тут нужно упомянуть тот факт, что источник «подробных методов» нужно еще найти и, что еще сложнее, доказать его «авторство». Если же информация берется из открытой литературы — то это законно и всего лишь является наукой-химией. Вообще «просто интересующихся» очень любят раскручивать представители полиции в угоду раскрываемости. Например известен случай, когда сотрудники полиции (тогда еще милиции) убеждали эксперта признать «суриковую бомбочку», изъятую у подростков как СВУ с готовыми поражающими элементами. Как известно, такая хлопушка содержит пиротехнический состав и камешки, завернутыми в фольгу. При ударе о твердую поверхность, камешки соударяются и «суриковая бомбочка» инициируется с громким хлопком. Представители полиции настаивали на признании камешков готовыми поражающими элементами. Лица, изготавливающие в кустарных условиях энергоемкие материалы не так уж редко становятся жертвами несчастных случаев, т.к. ими движет любопытство при отсутствии должных навыков и опыта. К примеру, обучение студентов специальностям по синтезу и работе с ВВ тщательно отработано, последовательно и сопровождается множеством приводимых преподавателем примеров и рассказов о несчастных случаях. Любители же вычитывают в интернете различные рецепты и тут же воплощают их исходя из собственных представлений о безопасности, начиная свое знакомство с наиболее опасных материалов. Индивидуумы, оставшиеся в живых после своих экспериментов тут же переходят в разряд «опытных» и даже начинают поучать «новичков», а также двигаться дальше в освоении новых более «навороченных» материалов. Хотя на самом деле, ввиду наличия пробелов в знаниях о различных типах веществ они остаются подверженными несчастным случаям. Зачастую у «опытных» притупляется чувство опасности. Например один, известный на форуме человек, исходя из собственного опыта работы с ЭГДН решил что этот материал не представляет особой опасности и его допустимо растирать в ступке с другими веществами. При взрыве 15 г смеси он лишился руки.

   Другой, случай произошел с одним известным в определенных кругах человеком. Вынув из эксикатора 50г азида свинца, он заметил, что азид свинца находится в виде слипшихся комочков. Когда он попытался осторожно раздавить эти комочки пластиковым стаканчиком грянул взрыв. Человек лишился глаза и нескольких фаланг.

Наконец автор этих строк, получил серьезные ожоги лица и рук, когда после растирания в смоченном состоянии пиротехнической смеси на основе перекиси бария решил осторожно соскоблить остатки смеси, приставшие к ступке, при помощи чайной ложки. В результате вспышки воспламенилась вся масса.

Стоит упомянуть о хранении порохов без лицензии. Пороха, согласно законодательству РФ причислены к взрывчатым веществам. И если для бризантных ВВ (хотя бы в теории) у экспертов — криминалистов есть некие тесты на минимальное количество, могущее создать поражающий эффект, то для порохов этого нет. Т.е. по сути, если читатель просто расковыряет строительный патрон, то за это ему грозит уголовная ответственность. Читатель тут же скажет, что это бред, однако знакомый автора пиросправки был осужден за хранение 8.7г дымного пороха и 1.5г бездымного. Любой гражданин, смыслящий в ВВ понимает, что данного количества хватит лишь на пару петард, тем не менее, человек получил 2года и 1 месяц условного срока.

Изготовление пиротехнических изделий также незаконно. Однако тут стоит понимать, что если вы организуете незаконное производство пиротехнических изделий с целью продажи, то вами вскоре заинтересуются компетентные органы. Если же вы сделаете с десяток петард и парочку ракет, и не будете об этом распространяться на каждом углу, а также не будете продавать знакомым, то ответственность, скорее всего будет наступать по последствиям применения этих изделий, а не по ст. 222 и 223 УК РФ. Даже если вас остановили сотрудники полиции можно сказать, что все эти изделия куплены за углом у неизвестного китайца и вы и не догадываетесь о их незаконном происхождении. Также нельзя, чтобы эти изделия были похожи на настоящие боеприпасы — иначе отвертеться уже не удастся. Даже если самодельная петарда и не похожа на штатное изделие, эту «самоделку» эксперт-криминалист может признать СВУ исходя из чисто формальных признаков. Учитывая, что честных, грамотных экспертов в полиции мало, а желания заработать на пиротехниках или, в крайнем случае, повысить раскрываемость много, то вполне вероятно, что любителя пиротехники попытаются развести на бабки или привлекут к ответственности. Этому способствует также интересное обстоятельство, что эксперты-криминалисты при испытаниях руководствуются больше не законодательными актами, а своими ведомственными документами и инструкциями, исходя из которых, к примеру, ВВ может быть признан любой материал, который при нагревании в пробирке дает вспышку.

А теперь подумайте, стоит ли «подставляться» с перспективой провести пару лет в колонии и расколошматить всю свою жизнь. Ведь с отметкой в паспорте о судимости (пусть даже условной) вы вряд-ли потом найдете мало-мальски приличную работу. И это факт. Почему? - Всё очень просто. Работодатель, когда смотрит на эту отметку, сразу думает следующее — может быть парень и приличный, а вдруг к нему заявятся «кореша» и попросят чего-нибудь украсть или попытаются поставить на деньги работодателя. Вдобавок человек с криминальным прошлым может обидеться на какое-либо решение работодателя, отомстить и т.д. Соответственно работодатель делает вывод — «а зачем мне эти потенциальные проблемы», и отказывает в работе.

Кроме уголовного преследования вам может чего-нибудь оторвать или убить при неудачном опыте. Попробуйте сжать пальцы в кулак и зафиксировать скотчем, а потом проделывать все свои привычные действия в течение дня. А теперь представьте себе, что так будет всю оставшуюся жизнь. А если выбьет еще и глаза? Даже если в методах, найденных на просторах интернета всё описано подробно, всегда остается шанс на ошибку или несчастный случай, не зависящий от действий человека.

1.0 Энергоемкие материалы

В старых литературных источниках взрывчатые вещества классифицировали по условиям перехода горения в детонацию на **инициирующие ВВ** (первичные ВВ), **бризантные ВВ** (вторичные ВВ) и **пороха** (метательные ВВ), отдельно рассматривались **пиротехнические составы,** которые обычно причисляли к особому виду взрывчатых веществ.

Для начала стоит дать определение термину «детонация»:

Детонация – это особый вид распространения фронта горения 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. десятков 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. Распространение детонации происходит за счет ударной волны, поэтому скорость детонации обычно на порядки выше скорости горения и составляет от 1500 до 9000м/с.

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.

Инициирующие 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 инициирующими 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.; инициирующие – для возбуждения взрывчатого превращения бризантных ВВ и воспламенения порохов.

Однако такая классификация уже не удовлетворяет современным реалиям т.к. в настоящее время границы между инициирующими, бризантными ВВ и порохами размылись настолько, что классифицировать эти вещества по переходу горения в детонацию и объединять общим термином «взрывчатые вещества» было бы не совсем правильным.

Например, существуют такие малочувствительные бризантные ВВ, горение которых переходит в детонацию так же трудно, как и горение порохов, но тем не менее они применяются только как ВВ и наоборот. По этой причине в 70-х годах появилась новое понятие – «High Energy Density Materials» (HEDM) или в отечественной литературе - «**Энергоемкие материалы**» (ЭМ). ЭМ это обобщенное понятие к которому относят все вещества или смеси, так или иначе способные разлагаться без доступа воздуха с выделением энергии. Соответственно, различие между такими элементами ЭМ, как инициирующими ВВ, бризантными ВВ, порохами и пиротехническими составами, определяется больше не по условиям перехода горения в детонацию, а по областям практического применения и, отчасти, технологии изготовления, что является более обоснованным подходом.

Лишь в юридической практике пороха, твердые ракетные топлива и некоторые пиротехнические составы продолжают относить к взрывчатым веществам на том основании, что в определенных условиях они могут взрываться. А степень способности к взрыву определяют при помощью экспертизы на основании собственных методов испытаний, которые на самом деле применимы не к каждому отдельному случаю. При этом очень редко учитывается количественный фактор, что иногда приводит к таким ситуациям, когда самодельная петарда, снаряженная 5-ью граммами ружейного пороха при судебном разбирательстве наказывается так же как и заряд, снаряженный 1 килограммом тротила. С юридической точки зрения такой подход требует меньше хлопот, чем учет всех сопутствующих обстоятельств.

2.0 Взрывчатые вещества. Основные принципы, свойства и характеристики.

2.1 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 элементом 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 отсутствии кислорода воздуха. Отношение количества атомов кислорода, содержащегося в ВВ, к количеству атомов кислорода, необходимого для полного окисления горючих элементов ВВ до **CO_2**, **H_2O,** называется **кислородным коэффициентом** (КК), при этом полагают, что азот выделяется в молекулярном виде **N_2**. Например взрывное разложение этиленгликольдинитрата выглядит следующим образом:

$C_2H_4(ONO_2)_2 => 2CO_2+2H_2O+N_2$

Безусловно, КК=1 соответствует максимально возможному энерговыделению ВВ, и, соответственно, максимальной мощности. При КК<1 в продуктах взрыва появляются продукт неполного окисления - **CO,** а при КК резко меньшем единицы даже свободный водород, углерод и метан. При КК>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 малоизученны, 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 КК реализован меньше 1. Этому есть объективная причина, связанная с тем, что при стремлении КК к 1 в общем случае растет чувствительность ВВ к механическим воздействиям и следовательно опасность в обращении. Лишь в смесевых ВВ, благодаря гетерогенности можно достигнуть КК=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.

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.

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.

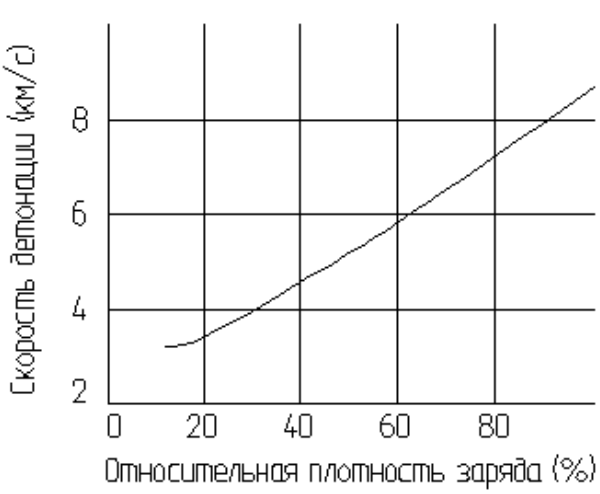


Рис 1. Зависимость скорости детонации от плотности для мощных индивидуальных ВВ (ТЭН)

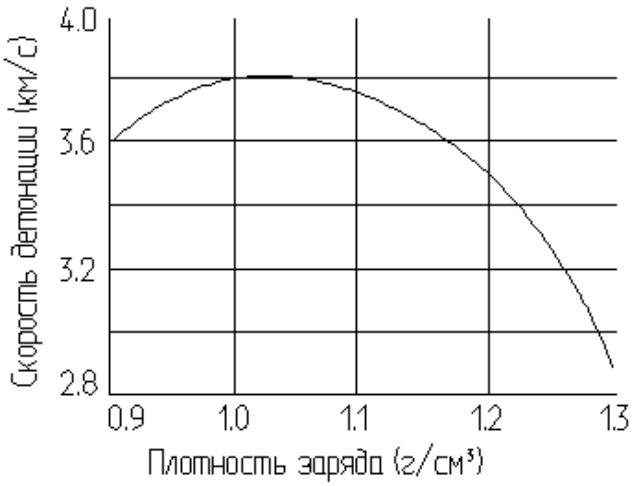


Рис 2. Скорость детонации аммонала 80/20 (80% аммиачная селитра, 20% алюминия) в зарядах диаметром 110мм в зависимости от плотности.

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. среду и скорость детонации уменьшается, так что при величине диаметра, меньшего некоторого т.н. **критического** не удается получить процесса устойчивой детонации (см рис 3).

Инициирующие 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 пропорционален толщине зоны реакции для каждого конкретного ВВ.

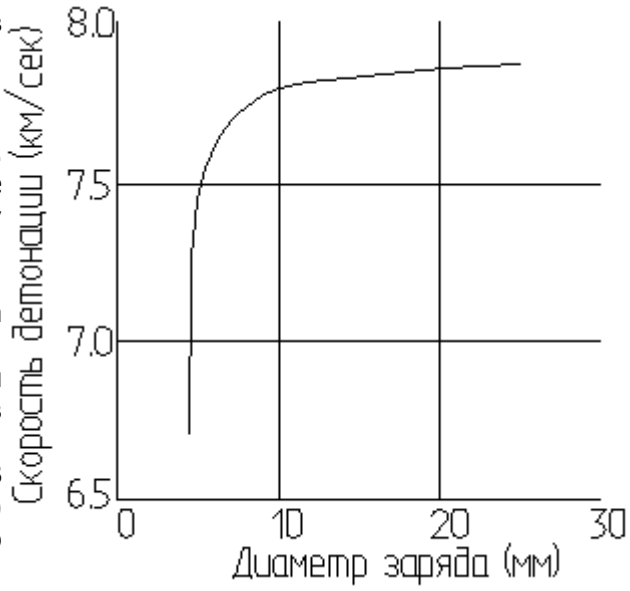


Рис 3. Зависимость скорости детонации от диаметра заряда для композиции "В" (60/40, Гексоген/тротил)

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 амматола >1.2 г/см^3) 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 изменения диаметра невелико по сравнению с порошкообразными или пористыми ВВ.

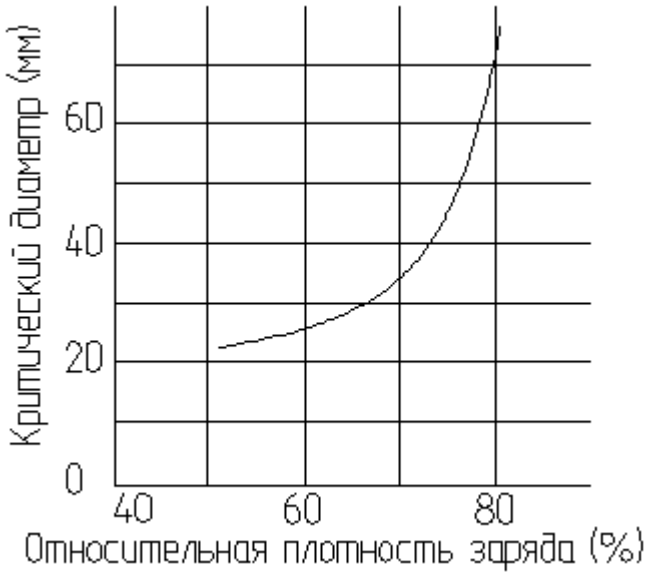


Рис 4. Зависимость критического диаметра от плотности для перхлората аммония (ПХА)

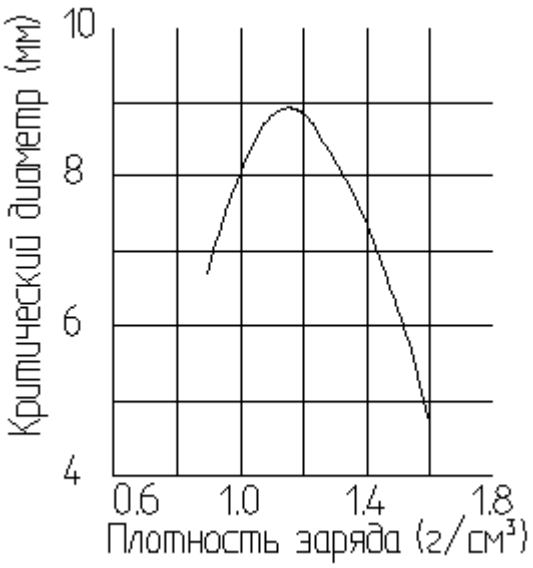
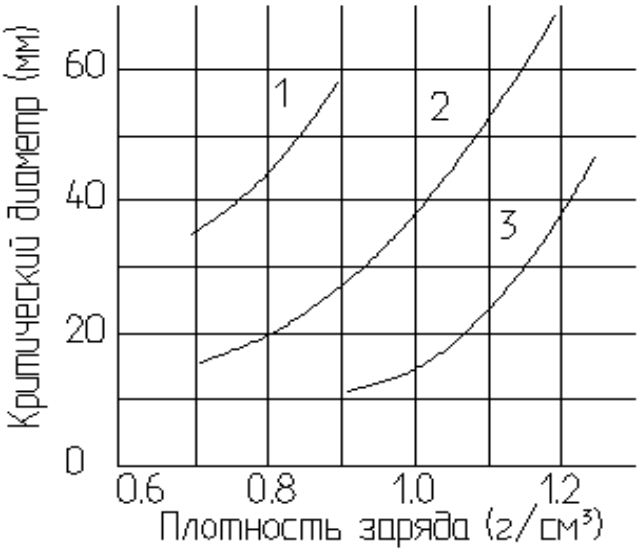


Рис 5. Зависимость критического диаметра от плотности для смеси аммиачная селитра/тротил (Аммотол 50/50)



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^3. 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^3	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 во время второй мировой войны наиболее часто используемым ВВ для снаряжения боеприпасов был не чистый тротил, а его смеси с аммиачной селитрой (амматолы).

В качестве компонентов **смесевых** ВВ, могут использоваться как взрывчатые, так и не взрывчатые 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 **CO**, **CH_4**, **H_2** и сажу (тротил, динитронафталин). Введение неорганических окислителей позволяет в несколько 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 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.

Промышленные ВВ с большой долей аммиачной селитры в определенных условиях при штатном инициировании могут «выгорать» или дефлагрировать. **Дефлаграция** является промежуточным процессом между устойчивым горением и детонацией. Ее можно охарактеризовать как «неустойчивое горение» со скоростями от нескольких сотен м/с до 1км/с. Она обычно наблюдается при инициировании маловосприимчивых ВВ в шпурах и, как правило, сопровождается выбросом непрореагировавшего ВВ. В отличие от детонации дефлаграция не распространяется посредством ударной волны и, поэтому, неспособно передаваться через тонкую металлическую преграду.

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 сенсибилизаторы - 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 $\mathbf{Al_2O_3}$, водород воды почти полностью восстанавливается, а $\mathbf{CO_2}$ переходит в **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 - 20% 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 раньше применяли смесевые ВВ на основе жидкого кислорода (оксиликвиты), жидких и загущенных нитроэфиров и нитропарафинов (динамиты, сольвениты и т.п.), солей гидразина (астролиты) 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.

2.2 Характеристики ВВ:

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.

Различают плотность насыпную (bulk density), получающуюся при уплотнении ВВ под действием собственного веса и **плотность монокристалла** (максимальная или рентгеноструктурная плотность). Это величина, которую определяют методом рентгеноструктурного анализа. Монокристалл не содержит дефектов, поэтому полученная величина является максимально возможной.

Некоторые вещества могут иметь несколько полиморфных модификация, отличающихся упаковкой молекулы и, поэтому, имеющих разные плотность монокристалла и ряд других параметров. Так, например, для октогена известно 5 полиморфных модификаций, из которых для практического применения пригодна только одна.

Кристаллы вещества в массе содержат определенное количество дефектов и включений, поэтому плотность измеряемая при помощи пикнометра и подобных лабораторных методов меньше рентгеноструктурной.

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» инициирующих 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 при запрессовке.

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

$1/\rho(max) = n_1/\rho_1(max) + n_2/\rho_2(max) + \ldots$, где $\rho(max)$ – максимальная плотность смеси, $\rho_1(max)$ – максимальная плотность первого, $\rho_2(max)$ – максимальная плотность второго компонента и т.д. n1... - массовая доля соответствующего компонента смеси.

Табл. 3 Прессуемость различных ВВ.

ВВ	Приложенное давление (kpsi)						Плотность Кристалла г/см^3
	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

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 $\rho(TMD)$), может быть рассчитана с погрешностью 2-3% при помощи простейшего эмпирического соотношения:

$\rho\ (max) = A1\text{-}K1\cdot H$, где A1 и K1 – константы, зависящие от того, к какой группе принадлежит ВВ а H – 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) : $\rho\ (max) = 1.780 - 0.096\cdot H$.

Группа 2: Жидкие алифатические нитросоединения относительно симметричного строения (напр. 1,1-динитропропан) : ρ (max) = 1.584 – 0.067·H.

Группа 3: Твердые нециклические алифатические нитросоединения содержащие нитро- и/или нитратогруппы: ρ (max) = 2.114 – 0.169·H.

Группа 4: Твердые нециклические алифатические вторичные полинитроалкиламины и полиалкилнитроамиды: ρ (max) = 2.114 – 0.151·H.

Группа 5: Твердые нециклические алифатические вторичные нитрамины, содержащие замещенные этиленнитратные и/или 2,2-динитропропиловые группы: ρ (max) = 2.114 – 0.134·H.

Группа 6: Твердые нециклические алифатические первичные нитрамины и нитраты первичных аминов: ρ (max) = 2.118 – 0.103·H.

Группа 7: Твердые нитро- и/или нитроксицикланы и –оксицикланы: ρ (max) = 2.085 – 0.143·H.

Группа 8: Твердые нитразацикланы (типа гексогена, ТЕНГУ и т.д.) и нитразаоксицикланы: ρ (max) = 2.086 – 0.093·H.

Группа 9: Твердые неразветвленные нитразаалканы: ρ (max) = 2.114 – 0.114·H.

Группа 10: Вещества, содержащие неводородные заместители в ароматическом кольце или кольца ароматических систем (Например гексанитростильбен): ρ (max) = 1.948 – 0.141·H.

Группа 11: Ароматические углеводороды, гетероатомные ароматические соединения, или вещества из группы 10, имеющие дополнительные водородосодержащие заместители (Например тротил или пикриновая кислота): ρ (max) = 1.954 – 0.130·H.

Группа 12: Анилины, замещенные по кольцу или гетероциклы с не более чем одним аминным азотом (Тринитроанилин): ρ (max) = 1.984 – 0.124·H.

Группа 13: Вещества, имеющие заместители, которые образуют сильные одно- или двумерные межмолекулярные водородные связи: ρ (max) = 2.094 – 0.132·H.

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-a с удовлетворительной точностью (±2.4% для 95% тестированных ВВ), исходя из следующих соотношений:

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

F = 100· ((Φ+Ψ)/M)-G,

Φ = n(O) + n(N) + n(F) – ((n(H)-n(HF))/2n(O)),

Ψ = 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. сверх необходимых для полного окисления до CO_2 и H_2O) 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_4 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 Φ= 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 = 7.48км/сек. Измеренная скорость детонации НГЦ 7.60км/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, ρ – 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 ρ(max) – максимальная плотность. Т.е. например для ТЭН-а при $\rho = 1.67 г/см^3$ получим $D = 8.29 - 3 \cdot (1.77-1.67) = 7.99 км/с$. (8.29 км/с и 1.77 $г/см^3$ – 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.

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

Табл. 4 Характеристические скорости различных веществ при максимальной плотности.

Вещество	Максимальная плотность $г/см^3$	Характеристическая скорость D(хар) км/с
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
Перхлорат калия	2.52	5.47
Полибутадиен	0.92	6.02
BNDPA/F	1.39	6.31
Двуокись кремния	2.21	4.00

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

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

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

Давление детонации

Величина, характеризующая давление продуктов взрыва на фронте детонационной волны.

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

Теплота образования и энтальпия образования

– термодинамические величины указывающие какую энергию нужно затратить на образование определенного 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 1 бар. 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. При разработке новых индивидуальных ВВ теплоте образования уделяют самое пристальное внимание, т.к. возможности увеличения энергетики ВВ за счет приближения кислородного коэффициента к 1 уже давно исчерпаны.

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.

$\sum \Delta H^0_{взр} = \sum \Delta H^0_f$ (теплота образования продуктов взрыва) - $\sum \Delta H^0_f$ (теплота образования ВВ)

Теплота образования продуктов взрыва:

ΔH^0_f (**CO_2**) = -94.0518ккал/моль

ΔH^0_f (**CO**) = -26.4157ккал/моль

ΔH^0_f (**H_2O-пар**) = -57.7979ккал/моль

ΔH^0_f (**Al_2O_3**) = -399.09ккал/моль

ΔH^0_f простых веществ принимается за 0.

Для гексогена ΔH^0_f = +14.7ккал/моль. (1ккал = 4.1868кДж)

Поэтому получаем:

$C_3H_6N_6O_6 => 3CO + 3H_2O + 3N_2$

$\Delta H^0_{взр}$(Гексоген) = 3*(-26.4157) + 3*(-57.7979) + 3*(0) – (+14.7) = -298.9ккал/моль. Экспериментально полученная теплота взрыва составляет -335.4ккал/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.

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.

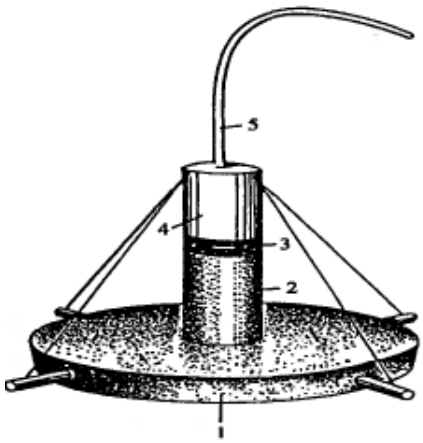


Рис. 7. Бризантометр Гесса.

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 **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 сплющивает небольшой медный крешер.

В США использовался также метод **песочной пробы (Табл. 9)**: Заряд ВВ, обычно 0.4г запрессовывается в корпус капсюля-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 азида свинца и бризантность измеряется с вычетом веса песка, раздробленным при взрыве капсюля с 0.3 г азида 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.

В современной практике зачастую используется метод определения бризантности по **выбоине в стальной пластинке (Plate dent test –** Табл. 5**).**

Для этого 20 г ВВ запрессовывают в цилиндрическую медную оболочку диаметром ¾ 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. 5 Сводные характеристики некоторых ВВ.

ВВ	Плотн. г/см^3	Plate dent test мм	Скорость детонации м/с	Чувствит. к удару Н*м
Октоген/ЭТН[1] 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/$N_2H_5NO_3$ 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[2]
гексоген/ТНТ 60:40	1.735	7.04	7965	10
гексоген/алюм. 80:20	1.80	7.03	8114	4.0 (ср)
$N_2H_5NO_3$/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
TAGN[3]/вольфрам 50:50	2.48	5.30	5086	1.0-1.5
DADPyOx[4]	1.66	5.24	7328 (1.80)	25-30
TAGN	1.44	5.04	8048 (1.47)	5.5
DADPy[5]	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

1. - эритритолтетранитрат $\mathbf{CH_2ONO_2(CHONO_2)_2CH_2ONO_2}$ **t** пл. 61°С, раств. в спирте, Чувствительность к удару подобна нитроглицерину. Теплота взрыва 5.87 МДж/кг. Плотность 1.79г/см^3. Объем продуктов взрыва 871л/кг Образует мол. комплексы с тринитротолуолом. Термическая стабильность невысока. Практического применения не имеет.
2. - случайное значение, т.к. испытание для этого ВВ проводилось только 2 раза.
3. - триаминогуанидин нитрат. $\mathbf{(NH_2NH)_2C{=}NHNH_2{\bullet}HNO_3}$
4. - 2,6-диамино-3,5-динитропиридин-N-оксид
5. - 2,6-диамино-3,5-динитропиридин

В данном случае **Plate dent test** – оценка бризантности при подрыве цилиндрического заряда 35х100 мм при помощи вторичного детонатора. Измеряется глубиной выбоины в стальных пластинах. Скорость детонации измерялась для цилиндрических зарядов 16х145мм (25х250мм 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.

Бризантность индивидуальных ВВ может быть оценена, по формуле: $B = V^2 \cdot p$, где V-скорость детонации, p – соответствующая скорости детонации плотность. Или по формуле Каста: $B = V \cdot p \cdot Q$ 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 по методу Трауцля)

– 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 200х200мм 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.

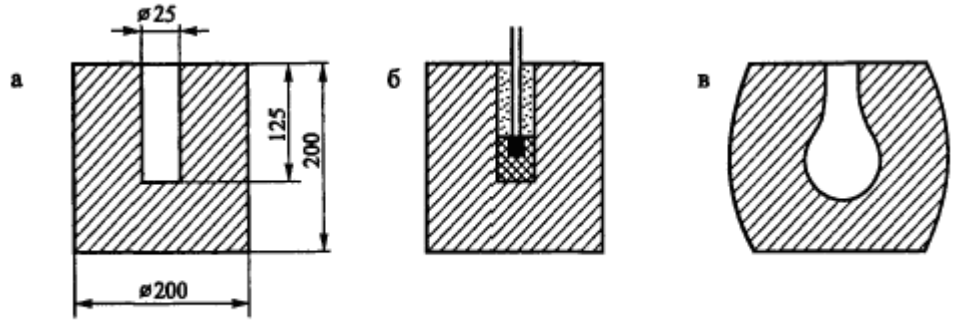


Схема к определению работоспособности (фугасности) ВВ в свинцовой бомбе: бомба до снаряжения (а); снаряженная бомба (б); бомба после взрыва (в)

Рис 8. Свинцовая бомба Трауцля.

Работоспособность (мощность) в баллистической мортире.

Метод определения эффективности ВВ при подрыве заряда в специальной баллистической мортире. Метод распространен гл. обр. в англоязычных странах. В массивной стальной мортире, подвешенной в виде маятника, имеется взрывная камера, в которую помещают заряд испытуемого ВВ массой 10г, и расширительная камера, в которую перед взрывом помещается поршень-снаряд. По отклонению мортиры оценивают эффективность ВВ относительно какого-либо стандартного ВВ, например тротила.

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 и поэтому несет гораздо большую практическую информацию, чем, к примеру, бризантность. В настоящее время метательная способность – основной параметр при оценке эффективности новых ВВ. Оценивается, как правило, в процентах от какого-либо стандартного ВВ, например октогена или ТГ. Наибольшее распространение на практике получили методы:

1. Метод **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

Метательная способность по сути является более современным аналогом бризантности, ее можно использовать непосредственно для предсказания эффективности осколочного или кумулятивного действия конкретных боеприпасов, тогда как бризантность показывает лишь дробящее действие взрывчатых веществ относительно друг друга. Хотя в целом эти понятия тождественны и связаны друг с другом.

Табл. 6 Характеристики метательной способности, полученные методом «цилиндр-теста»

ВВ	Плотность заряда г/см^3	Скорость детонации м/сек	Скорость оболочки W км/с		
			$V/V_0 = 2$	$V/V_0 = 7$	$V/V_0 = 11$
Октоген	1.894	9110	1.70	1.90	1.95
PBX-9404[1]	1.845	8782	1.61	1.83	1.90
C-4[2]	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
AFX-902[3]	1.742	8344	1.30	1.42	1.47
X-0420[4]	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[5]	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
Астролит[6]	1.421	8645	1.36	1.54	1.60
Бензотрифуроксан	1.852	8485	1.59	1.80	1.88

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

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 **$CO + H_2 \Rightarrow C + H_2O$** и **$2CO \Rightarrow C + CO_2$**, 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 определенной массы стандартного ВВ - тротила. На данный момент тротиловый эквивалент имеет несколько определений:

1. Для ядерных боеприпасов – энерговыделение относительно энергии взрыва определенной массы тротила (теплота взрыва 1 кг тротила = 4.2МДж/кг).

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

Табл. 7 Эквивалент некоторых промышленных ВВ по аммониту №9 или т.н. взаимозаменяемость. (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
NH_4NO_3	1.45
Динамон	1.0

3. Для фугасных и термобарических боеприпасов – масса тротила, создающая на заданном расстоянии такое же давление или импульс, как при взрыве 1кг испытуемого ВВ. Эта величина является современным аналогом параметра «фугасность», позволяющая моделировать и оценивать поражающее действие взрывной волны при проектировании конкретного боеприпаса. Фугасность же показывает относительную работоспособность ВВ друг относительно друга.

Табл. 8.1 Максимальное избыточное давление взрыва, создаваемое некоторыми штатными ВВ американского производства и средняя скорость осколков на расстоянии 20 футов (метательная способность в реальных условиях).

ВВ	Масса Заряда г	Средняя скорость осколков на расстоянии 20 футов от заряда	Избыточное давление (psi)	Импульс взрыва (psi-миллисек)	Избыточное давление (psi)	Импульс взрыва (psi-миллисек)
			На расстоянии 10 футов		На расстоянии 20футов	
Тротил	2695	4308	19.6	13.5	4.4	6.0
Тритонал	2975	4437	23.0	15.1	5.6	6.9
PBXN-3	2821	5385	28.7	22.0	7.8	8.6
PBXN-1	2968	4753	28.9	21.8	6.8	8.2
Гексоген/воск (86/14)	2670	5270	30.9	18.0	6.4	7.5
Смесь A-3	2750	5358	31.0	22.9	7.9	9.1
PBX Type B	2778	5359	31.9	19.8	7.9	9.5
Смесь B-3	2892	5432	32.6	21.8	8.0	10.4
PBX 9010	2992	5678	32.6	19.6	8.2	10.3
Cyclotol 75/25	2923	5704	32.7	19.0	7.1	9.6
PBX Type A	2807	5430	33.2	19.6	6.3	9.5
Смесь C-4	2729	5479	33.4	21.5	7.1	7.9
Смесь B	2862	5353	34.1	18.3	6.8	8.6
LX-04-1	3133	5696	34.2	20.5	6.7	7.6
HBX-3	3098	4496	34.4	20.4	7.3	10.9
H-6	2939	5116	37.0	24.1	7.2	9.1
Octol 75/25	3022	5790	37.4	18.1	7.1	9.1
Octol 70/30	3023	5772	37.9	21.2	6.7	11.2
PBX 9404	3102	6031	39.1	19.1	7.1	8.9
HTA-4	3311	4988	39.2	21.3	7.6	9.9
HTA-3	3211	5548	39.2	20.5	7.9	9.8
Октоген/Kel-F-800 95/5	3130	6083	39.5	19.2	7.2	9.1

PBX Type A: Гексоген -90%, полистирол – 8.5%, диоктилфталат – 1.5%.
PBX Type B: Гексоген -89.9%, полистирол + краситель – 5.7%, канифоль – 4.4%.
PBXN-1: Октоген - 92.5%, Viton A - 7.5%.
PBXN-3: Октоген - 86%, связующее (nylon) – 14%.
Состав остальных ВВ см. в главе **5.0**.

Табл. 8.2 Тротиловый эквивалент некоторых ВВ по интенсивности ударной волны в воздухе.

ВВ	Пикрат аммония	HBX-3	MVD*	Пентолит 50/50	Амматол 50/50	Torpex	Тритонал	ТГ 36/64
Плотность г/см^3	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 и эквивалентное по мощности стандартному 60% динамиту.

4. При приблизительной оценке действия взрыва саперами и криминалистами – масса тротила эквивалентная по бризантному действию взорванному ВВ. 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 пулей 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 (H50). Также используют некий стандартный груз и высоту (обычно 10кг и 25см), и чувствительность измеряют количеством (%) сдетонировавших образцов.

Стоит отметить, что H50 не дает полной картины чувствительности ВВ с точки зрения уязвимости боеприпаса к ударному воздействию, т.к. у двух разных ВВ с одинаковыми H50 могут быть различные высоты падения при, например, 10% вероятности срабатывания.

По этой причине 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, механические и термические 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. 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 определенном кол-ве подрывов.

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

Взрывчатое вещество	Чувствительность к удару[1] см.	Фугасность мл.	Бризантность[2] мм.		**III** г песка
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)[3]	51.5 (ТНТ -43)
Нитрогликоль	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 (50г)	54.2 (ТНТ-48)
Тротил	80 (100)	285	20 (1.6)	16 (50г)	43-48
Аммонит №6	80	До 400	13 (1.0)	15 (50г)	-
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^3 II – стандартный по Гессу при 1.0 г/см^3. 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^3, другие ВВ испытаны при 1.0 г/см^3, поэтому величина бризантности получена большей чем у гексогена.

Табл. 10 Чувствительность к удару некоторых ВВ (H50), определенная различными методами.

ВВ	Picatinny machine, дюйм	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.

Табл. 11 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	-	-	-

Величиной, характеризующей уязвимость ВВ к действию осколков и пуль, является чувствительность к прострелу винтовочной пулей. Определяется прострелом специального металлического цилиндрического контейнера с ВВ 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).

Табл. 12 Чувствительность к прострелу винтовочной пулей.

ВВ	% взрывов	% частичных взрывов	% сгораний	% отсутствие реакции
Нитрат аммония	0	0	0	100
Composition B-3	0	0	0	100
Composition C-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

Термостойкость

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 капсюля-детонатора. Чашечку опускают на поверхность нагретой емкости со 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 температура вспышки.

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°С) на протяжении 22, 40 или 48 часов. Затем измеряют объем выделившегося газа.

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.

Используют также величины t нтр. – **температура начала разложения** и t нир. – **температура начала интенсивного разложения.** Они определяются непосредственно из термограммы.

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

ВВ	Стабильность в вакууме, мл				Температура вспышки °С		
	100°С 5г/40ч	120°С 5г/40ч	120°С 1г/48ч	120°С 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.

Токсичность

Наконец, подавляющее большинство ВВ обладают более или менее выраженной токсичностью, что должно всегда учитываться при производстве взрывчатых и пиротехнических материалов. Например тротил около века назад назад 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. Вазодилация – 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 инициирующих ВВ и пиротехнических составов.
5. Некоторые компоненты ВВ, такие как динитротолуолы и нитрозосоединения, кроме токсического действия являются потенциальными канцерогенами и мутагенами.

Основные способы поступления в организм это:

- Вдыхание аэрозоля
- Кожный контакт (Свойственно гл. обр. ароматическим и жидким нитросоединениям)
- Пероральное поступление или случайное проглатывание. Например в армии США зафиксированы случаи отравления гексогеном связанные с тем, что солдаты использовали пластичные 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^3	ПДК разовая (15мин) мг/м^3
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^3 (свинец)	-
Стифнат свинца	-	50мкг/м^3 (свинец)	-
Гремучая ртуть	+	-	0.1 (ртуть)

2.3 Новые и перспективные ВВ.

Во всех развитых странах ведется разработка более эффективных взрывчатых веществ. Судя по опубликованной литературе в настоящее время выбрано 4 основных направления по синтезу и внедрению новых ВВ:

1. Разработка ВВ повышенной мощности для применения в кумулятивных и осколочных боеприпасах.
2. Разработка малочувствительных ВВ для применения в боеприпасах пониженной уязвимости.
3. Разработка термостойких ВВ.
4. Разработка инициирующих ВВ с пониженной чувствительностью к механическим воздействиям.

Несмотря на то, что в мире каждый год появляется по несколько новых химических соединений пригодных для использования в качестве ВВ, лишь очень малая доля из них действительно перспективна для запуска в промышленное производство.

Дело в том, что с военной и промышленной точки зрения, взрывчатые вещества и другие энергоемкие материалы это многотоннажный продукт, который должен производиться из доступного сырья по минимальной цене. При этом синтез должен включать как можно меньшее количество

стадий чтобы выход продукта был максимальным. Говоря простыми словами - «Никому не нужно ВВ, которое на несколько процентов эффективнее чем освоенные вещества, по цене в 100 раз большей». Хотя с другой стороны компаниям-разработчикам выгодно выпускать на рынок дорогие ВВ, мотивируя их выпуск какими-либо более или менее обоснованными преимуществами, что несомненно подстегивает научно-технический прогресс. Некоторые из этих ВВ уже производятся в промышленных и полупромышленных масштабах: HNIW, TEX, ANTA, TNAZ, K-55 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. Разрабатываются более дешевые технологии производства уже существующих ВВ. Особое внимание уделяется новым методам перекристаллизации и формированию энергоемких композитных материалов. В последние годы, активно разрабатываются промышленные методы с использованием замкнутых аппаратов и «суперкритических жидкостей» типа жидкой двуокиси углерода. Вещество растворяют в жидкой двуокиси углерода под давлением, потом снижают давление или распыляют раствор вещества, которое затем кристаллизуется, а двуокись углерода возвращается обратно в цикл. Таким образом удается организовать высокопроизводительный замкнутый цикл и избежать использования огнеопасных органических растворителей.

Среди специалистов считается, что современная химия ВВ практически исчерпала свои возможности. При детонации конденсированных ВВ импульс давления передается через возбуждение колебательных степеней свободы в молекулах. Детонационная волна не может пройти расстояние порядка длины химической связи за время, меньшее периода одного колебания. Следовательно исходя из расчетов, скорость детонации органических ВВ физически не может превысить порога в 11км/сек. А все рассуждения специалистов о создании сверхмощных ВВ со скоростями детонации 12-15км/сек не что иное, как попытка выудить дополнительные ассигнования на научные работы. К тому же известно, что с ростом мощности ВВ, в общем случае увеличивается его чувствительность к механическим воздействиям. При этом практическим пределом мощности можно считать гексанитрогексаазаизовюрцитан (HNIW или CL-20). Хотя существует некоторое количество более мощных ВВ чем CL-20 («АБ», динитродиазенофуроксан и т.д.), их практическая применимость вызывает серьезные сомнения из-за опасности в обращении с этими веществами.

Вообще спектр применяемых и осваиваемых ВВ в разных странах отличается в зависимости от технико-экономических возможностей и особенностей химической промышленности данной страны. Например в США с 40х-50х годов 20В активно осваивались и до сих пор осваиваются технологии, использующие в качестве сырья уксусный ангидрид, т.к. США обладают очень мощными и высокорентабельными установками по его производству и регенерации. В 80-ые годы во Франции активно изучались нитропроизводные глиоксальуреида (DINGU и TENGU), т.к. Франция является крупнейшим производителем глиоксальуреида и расширение сырьевой базы казалось в то время целесообразным. В США и Швеции многие перспективные ВВ имеют индекс который означает фирму-разработчика. CL (China Lake), SR (Sandia Lab.), LLM (Livermore Lawrence National Lab.), FOX (Swedish Defence Research Agency — FOI). В СССР перспективные вещества именовались буквой русского алфавита и, иногда цифрой.

2.4 Способы изготовления энергоемких материалов

Способы изготовления энергоемких материалов и, в частности взрывчатых веществ можно условно разделить на:

1. Лабораторные
2. Пилотные
3. Опытно-промышленные
4. Промышленные
5. Кустарные

- Лабораторные методы получения всегда оперируют небольшими количествами веществ, поэтому процесс является легко контролируемым. Это первая стадия освоения энергоемкого материала. В лаборатории выясняются оптимальные параметры процессов синтеза с точки зрения получения максимального выхода продукта.
- Пилотные установки по производству энергоемких материалов оперируют с количествами веществ порядка нескольких десятков килограммов. На пилотных установках выявляются

недостатки лабораторных методов, применительно к организации промышленного производства.

- На опытно-промышленные установках происходит обкатка технологии изготовления, применительно к промышленности. При этом особое внимание уделяется отработке экономических вопросов и проблем, связанных с регенерацией отходов производства. Полупромышленные установки оперируют с количествами веществ от нескольких десятков до сотен килограммов.
- Промышленные установки имеют высокую производительность с загрузками до нескольких тонн веществ. Особый интерес вызывает разработка непрерывных процессов производства энергоемких материалов. Технологии непрерывного производства позволяют получать энергоемкие материалы без накопления промежуточных продуктов химических реакций. В результате резко повышается производительность и безопасность. В единицу времени реагирует относительно небольшое количество вещества, поэтому в случае аварии последствия оказываются не столь разрушительными. К тому же процесс легче контролируется. В настоящее время непрерывным способом получают практически все многотоннажные ВВ типа тротила, нитроглицерина и т.д. При разработке промышленного процесса производства большое внимание уделяется экономическим аспектам, связанным с затратой наименьшего количества реагентов и регенерации отработанных продуктов, например кислот. Идеальным циклом производства считается, когда достигнут полный круговорот отработанных компонентов.
- Кустарными методами называют методы получения энергоемких материалов (преимущественно ВВ) в непроизводственных и полевых условиях, а именно на кухне, в гаражах и т.д. Зачастую в качестве сырья используются различные бытовые химикаты и предметы повседневного быта. Кустарные методы изготовления ВВ популярны среди начинающих химиков, террористов, специалистов диверсионных подразделений и т.д. Как известно, кустарное изготовление ВВ и многих других энергоемких материалов незаконно и наказывается ст. 222 и 223 УК РФ, **поэтому в данной книге методы кустарного изготовления ВВ отсутствуют**. Автор, конечно не исключает, что какие то лабораторные и промышленные методы изготовления ВВ из этой книги могут быть переделаны в кустарные. Но для этого нужно как минимум хорошее знание химии и незаурядный опыт в подобного рода незаконных действиях.

2.5 Нитрование

Большинство энергоемких соединений представляют собой нитросоединения, которые получают НИТРОВАНИЕМ различных органических веществ. В некоторых литературных источниках процесс нитрования ошибочно называют НИТРИРОВАНИЕМ. Нитрирование является химическим процессом совершенно другого рода и к присоединению нитрогрупп к органическому субстрату не имеет никакого отношения.

Итак, как известно из начального курса химии, в растворе азотная кислота существует в виде ионов: HNO_3 = H(+) + NO_3(-) Частица NO_3(—) называется нитрат-ионом, который образует соли — нитраты.

Совершенно по другому ведет себя концентрированная азотная кислота. При концентрации более 90-93% она способна к самопротонированию по схеме: $2HNO_3 = H_2O + NO_3(-) + NO_2 (+)$. Частица NO_2 (+) называется ионом нитрония, который способен присоединяться к органическим соединениям. При его присоединении от органического вещества обычно отщепляется атом водорода, который в цепи дальнейших превращений образует воду. Ион нитрония может существовать только в сильно концентрированной азотной кислоте в сравнительно небольшом количестве. При незначительном разбавлении азотной кислоты водой, которая образуется при реакции, концентрация иона нитрония резко падает и реакция нитрования останавливается. Начинают преобладать процессы не нитрования, а самоускоряющегося окисления и реакция выходит из под контроля. Зачастую это сопровождается выбросом реакционной смеси или даже тепловым взрывом. Путем добавления различных веществ к азотной кислоте удается связать воду и резко повысить концентрацию иона нитрония. Следует отметить, что ион нитрония может замещать в органическом субстрате не только водород, но и ацетильные группы, сульфогруппы и некоторые другие. Всё это используется в практике производства нитросоединений.

Итак, в зависимости от условий и вида связывающих воду веществ различают следующие основные методы нитрования:

1. Электрофильное нитрование.

- Нитрование чистой азотной кислотой
  Чистая азотная кислота довольно широко применяется в синтезе нитраминов и нитроэфиров, в тех случаях, когда по тем или иным причинам нельзя использовать смесь азотной кислоты с другими кислотами. Метод широко используется в промышленности. Если в органическом субстрате при нитровании происходит изменение химической структуры типа разрушения связи C-N, этот процесс называют нитролизом. Нитролиз уротропина — основной способ получения гексогена и октогена.
- Нитрование смесью азотной кислоты и других кислот
  Наиболее часто в промышленности используют смесь азотной кислоты и конц серной кислоты (серноазотные нитросмеси). Серная кислота связывает воду, выделяющуюся при нитровании и способствует высвобождению иона нитрония из азотной кислоты по схеме: $HNO_3 + 2H_2SO_4 = NO_2 (+) + 2HSO_4(-) + H_3O (+)$. Серноазотные нитрующие смеси дешевы, обладают высокой нитрующей активностью и в промышленности их довольно легко регенерировать обратно на концентрированные кислоты. Метод широко используется в производстве ароматических нитросоединений, нитроэфиров и т.д. Этим способом обычно нельзя непосредственно получать некоторые нитроамины, т.к. они разлагаются серной кислотой.
  Вместо азотной кислоты можно использовать неорганические нитраты типа нитрата калия в смеси с конц. серной кислотой, причем такие нитрующие смеси более активны, чем серноазотные. Однако этот эффект находит применение только в лабораторных методах изготовления нитросоединений из-за затрудненной регенерации кислоты и накопления отходов в виде неорганических солей.
  Кроме серной иногда возможно использование других кислот, например ортофосфорной.
- Нитрование смесью азотной кислоты и ангидридами кислот
  Смеси азотной кислоты с уксусным ангидридом обладают высокой активностью благодаря образованию ацетилнитрата и азотного ангидрида N_2O_5. Их часто используют при непосредственном получении нитраминов и в процессах нитролиза. При высокой основности нитруемого амина, в нитросмесь в качестве катализатора добавляют хлороводород или хлорид какого либо металла.
  При получении ароматических нитросоединений применяется смесь азотной кислоты с олеумом (серной кислоты с растворенным в ней серным ангидридом SO_3).
  В лабораторной практике иногда используют нитрование смесями азотной кислоты с трифторуксусным ангидридом или фосфорным ангидридом. Однако для промышленности эти методы бесполезны, т.к. трифторуксусный ангидрид очень дорог и чрезвычайно токсичен, а фосфорный ангидрид невозможно эффективно регенерировать. Эти ангидриды способны высвобождать азотный ангидрид из азотной кислоты и поэтому весьма активны в реакциях нитрования.
  В последние годы в связи с развитием «экологичных» технологий производства, в некоторых наиболее передовых странах получил распространение метод нитрования смесью азотной кислоты с азотным ангидридом N_2O_5, получаемым электрохимическим путем. Азотный ангидрид представляет собой соль непосредственно самого нитрония, поэтому такие композиции обладают высочайшей нитрующей активностью.
- Нитрование солями нитрония в инертных растворителях
  Нитрование солями нитрония, например NO_2BF_4 в инертных растворителях также весьма эффективно, однако соли нитрония, полученные в непосредственном виде, дороги и промышленно не производятся. Поэтому этот метод интересен только для лаборатории для получения новых нитросоединений, когда силы обычных нитрующих смесей не хватает.
- Нитрование органическими нитросоединениями.
  Некоторые нитросоединения в определенных условиях являются мягкими нитрующими агентами, например стоит отметить тетранитрометан и тетранитропентаэритрит (ТЭН). Однако этот эффект используют лишь в препаративной и лабораторной практике из-за дорогивизны этих веществ, и из-за того, что они могут отщеплять только одну нитрогруппу.

2. Нуклеофильное нитрование.
   Нуклеофильное нитрование проводят взаимодействием органического субстрата, содержащего галоидные или сульфогруппы с нитритами щелочных металлов в апротонных диполярных растворителях. $RX + M(+)NO_2(-) => RNO_2 + MX$.

Реакцию используют для препаративного приготовления алифатических нитросоединений в лаборатории. Побочными продуктам такого процесса являются органические нитриты.

3. Радикальное нитрование.
   Радикальное нитрование парафинов и олефинов (Реакция Коновалова) проводят разбавленной азотной кислотой в присутствии оксидов азота при повышенной температуре и давлении в паровой или жидкой фазе. Реакция протекает по схеме: $RH + NO_2^* => R^* + HNO_2$, $R^* + NO_2^* => RNO_2$, $HNO_2 + HNO_3 => 2NO_2^* + H_2O$. Продуктами реакции обычно является смесь низших алифатических нитросоединений, которые затем разделяют по фракциям.

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, Alphonce 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 9th symposium on detonation. LLNL 1989.
10. Paul W. Cooper. Comments on TNT equivalence. Proc. of 20th 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.
14. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000.
15. В. И. Пепекин. ТЕНДЕНЦИИ В РАЗВИТИИ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2010, том 29, № 12, с. 8–17.

3.0 Инициирующие 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.

Инициирующие 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. инициирующей способностью, характеризующейся **предельным инициирующим 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)

Инициирующая 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 инициировании малочувствительных ВВ, когда инициирующие 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. Тем не менее, эти ИВВ не теряют способность детонировать от других средств инициирования. Причиной этого эффекта является резкое возрастания времени перехода горения в детонацию.

Существуют также большое кол-во т.н. **псевдоинициирующих** 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 инициирующей способностью в нормальных условиях. Некоторые из них могут быть с успехом использованы в разл. воспламенителях.

Предельный инициирующий 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 инициирования детонации требуется заметно большее кол-во ИВВ, чем для того же ВВ в порошковом состоянии. Возбуждение взрыва зависит не только от массы инициирующего заряда, но и от площади его соприкосновения с ИВВ. При увеличении поверхности соприкосновения создаются лучшие условия для возбуждения детонации. Способность детонировать от средств инициирования у бризантных ВВ прежде всего зависит от критического диаметра детонации. На практике установлено, что стандартный детонатор №8 старого образца, 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 инициирующей способности основных ИВВ для детонирования 0.4 г. ТЭНа.

Давл. запрессовки ТЭНа. кг/см^2	0	2000	2000	2000	2000
Давл. Запрессовки ИВВ. кг/см^2	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 инициирующей 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

3.1 Фульминаты или соли гремучей кислоты

Фульминаты - Соли неустойчивой в свободном виде гремучей кислоты HCNO. Очень чувствительны к мех. Воздействиям. На практике применяют фульминат ртути и серебра. Некоторые фульминаты могут быть получены кипячением водной суспензии соответствующего металла и гремучей ртути. Высокой инициирующей способностью отличаются фульминаты меди и кадмия, однако они слишком дороги при промышленном пр-ве и химически нестойки.

Гремучая ртуть, фульминат ртути. $Hg(CNO)_2$

Физико-химические свойства:

Белый или серый (содержит примесь коллоидной ртути) кристаллический порошок, в сухом виде очень чувствительный к удару, трению, огню, наколу и т. п. Взрывается при действии конц. серной кислоты **H_2SO_4**, разлагается конц. кислотами в т.ч. и **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 - **HgO**). При кипячении и при действии щелочей гремучая ртуть разлагается. Плохо растворима в этаноле, лучше - в водных растворах **KCN** и **NH_3** (в теплых – заметно разлагается). Растворима в этаноламине и пиридине; при прибавлении воды может выкристаллизовываться в чистом виде. Ядовита. Белая модификация заметно более устойчива к хим. и тепловым воздействиям. Малоустойчива к солнечному свету – при облучении темнеет с образованием ртути в поверхностных слоях. Скорость горения 15.5мм/с (диаметр 4мм, бронировка коллодием, плотн. 3.8г/см^3). 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 отсутствии влаги с металлами не взаимодействует. Плотность монокристалла - 4.42 г/см^3 (насыпная – 1.22-1.6 г/см^3).

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Чувствительность к удару на копре Вёлера см. табл. 16. При ударном воздействии, гремучая ртуть, содержащая 10% влаги разлагается без взрыва. При влажности 30% полностью теряет чувствительность. 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. Оптимальная чувствительность к наколу проявляется при прессовании под давлением 700-750кг/см^2. 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.

Инициирующая способность:

Горение неплотно спрессованных зарядов переходит в детонацию. При значительном уплотнении теряет свойства инициирующего ВВ (подвержена перепрессовке). Мин. инициирующий заряд в капсюле-детонаторе при запрессовке с чашечкой для тетрила, гексогена и ТЭН-а 0.29г, для тротила 0.36г, для тринитроксилола 0.4г. В других условиях мин. инициирующий заряд для тротила 0.25г, для тетрила 0.20г, для гексогена 0.19г, для ТЭНа 0.17г. Гремучая ртуть содержащая добавку азида свинца обладает почти такой же инициирующей способностью, как и чистый азид.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации г.р. 2300 м/с при плотн. 1.25 г/см^3, 4480 м/с при плотн. 3.3 г/см^3, 5400 м/с при плотн. 4.17 г/см^3, 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).

Применение:

В обычные капсюли-детонаторы запрессовывают под давлением 250-300кг/см^2, что соотв. плотности 3-3.5г/см^3.

Впервые была получена Шведско-Немецким алхимиком бароном Йоханом Кункелем (Kunkel) в 17 веке, рецепт ее приготовления был описан в книге Кункеля, вышедшей в 1716г уже 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. Прототип ударного капсюля-воспламенителя был изготовлен еще до 1824г, когда Фредерик Джойс (Joyce) предложил первую успешную конструкцию воспламенителя на основе гремучей ртути. В 1836г

было изготовлено ружье с использованием ударного воспламенения. Однако первое по настоящему успешное ружье с капсюлем центрального боя было сконструировано в 1861г. В России ударные воспламенители начали изготавливаться с 1843г. В 1867г Альфред Нобель изобрел первый гремучертутный капсюль-детонатор, который был с успехом применен для подрыва динамита. Таким образом гремучая ртуть является самым старым из известных инициирующих ВВ, применявшимся единственно вплоть до начала 20 века (I мир. войны).

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

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

С начала 20 века к гремучей ртути, предназначенной для снаряжения капсюлей-детонаторов начали добавлять хлорат калия в количестве до 20% (т.н. «белая смесь»), его добавка повышала безопасность производства и несколько увеличивала бризантное действие. В употреблении остались лишь 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.

Табл. 17 Гремучертутные капсюли-детонаторы.

Капсюль-детонатор (КД)	Вес гремучей ртути в смеси с 20% **$KClO_3$**, 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

В капсюлях-воспламенителях с начала 2-ой мировой войны гремучая ртуть начала вытесняться более стабильными и некорродирующими оружейный ствол ударными смесями на основе азида 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. Используется в медных, латунных (лакированных) или пластмассовых корпусах.

Получение:

Получают растворением 1ч ртути в 9-12ч. азотной кислоты плотностью 1.36-1.4г/см^3 и добавлением полученного раствора к 8-12 ч 85-96% этилового спирта. Реакция происходит очень бурно сначала с выделением белых, затем бурых паров оксидов азота, после чего пар опять становится белым. Эти пары очень токсичны при вдыхании. 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^3) при охлаждении, а затем медленно вливают в 1900 г 90% спирта; при этом выделяются пары окислов 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_3** (62% -1.383 г/см^3), нагрели до 50-56°С, влили 5000 мл. 95% спирта, подогретого до 40°С, 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^3, полученный раствор вливают в 20мл 90% этилового спирта. При этом сначала выделяются белый 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 **$HgCl_2$**, преципитат **$HgNH_2Cl$**), желтая окись ртути – в ртутных батарейках и в желтой ртутной мази. Ртуть и все ее соединения чрезвычайно ядовиты, способны накапливаться в организме.

Фульминат серебра, гремучее серебро, AgCNO

Физико-химические свойства:

Представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы, темнеющие на свету. Не растворим в азотной кислоте, разлагается соляной.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Температура вспышки ок. 200°C. Более чувствителен к удару и трению чем гремучая ртуть. Чувствительность к удару (Rotter test) – 22 (азид свинца — 30, гексоген -80). Чрезвычайно опасен в обращении, но полученный в виде очень тонкого порошка менее чувствителен чем гремучая ртуть.

Инициирующая способность:

Инициирующая способность фульмината серебра по тротилу при испытании без чашечки – 0.14г (Г.Р. в этих условиях 0.35г).

Энергетические характеристики:

В отличие от гремучей ртути бризантность увлажненного **AgCNO** практически не отличается от бризантности сухого.

Применение:

Применялся и применяется в хлопушках и др. пиротехнических устройствах развлекательного характера, т.к. при взрыве не образует ядовитой ртути. Известно использование в детонаторах итальянского производства для ВМФ.

Получение:

Получают аналогично фульминату ртути.

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, добавляют 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 инициирующих 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 инициирования. НКАП Оборонгиз. 1945.
7. Tenney L. Davis. Chemistry of powders and explosives. NY. 1943 p.417.

3.2 Неорганические азиды.

Азиды - соли азотистоводородной кислоты HN_3 (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. На практике примебняются азиды свинца, серебра и кадмия. Азиды **бария** и **стронция** довольно малочувствительны к удару, раньше применялись в системах электровоспламенения.

В промышленности азиды тяжелых металлов получают из азида натрия, который, в свою очередь, может быть получен:

1. Пропусканием закиси азота над амидом натрия при 200°С: **$2NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + NaOH + NH_3$** (основной промышленный метод) либо взаимодействием амида натрия с нитратом натрия в жидком аммиаке **$3NaNH_2 + NaNO_3 = NaN_3 + 3NaOH + NH_3$**

2. Из азотистоводородной кислоты, получаемой по реакции между гидразином или гидразин-гидратом и азотной (азотистой) кислотой. А также осторожным окислением смеси солей гидразина и гидроксиламина персульфатами (можно использовать **H_2O_2** , перманганат калия и др.)

Получение азида 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°С. 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: **$N_2H_4 \cdot H_2O + C_2H_5ONO + NaOH = NaN3 + C_2H_5OH + 3H_2O$.** Вместо этилнитрита (t кип. 17°С) удобнее использовать более высококипящие бутилнитрит и амилнитрит.

1) Получение азида 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°С. Выход азида 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°С 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°С) 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, который 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 азида натрия.

Получение сульфата гидразина:

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

$CO(NH_2)_2 + 2NaOH + NaClO => N_2H_4 \cdot H_2O + NaCl + Na_2CO_3$

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°С, когда начнется образование гидразина. Смесь охлаждают и нейтрализуют серной кислотой и концентрируют р-р упариванием. При этом выпадает осадок малорастворимого сульфата гидразина **$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$** (растворимость 2.86г на 100 г воды при 20°С)

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.

Азид свинца, свинца диазид, LA, $Pb(N_3)_2$

Физико-химические свойства:

Существует в 4-х кристаллических модификациях: в изделиях применяется α - форма – бесцв. кристаллический, технический – серый порошок, которая получается при сливании слабых растворов азида 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 β - форма, которая кристаллизуется в виде крупных игольчатых кристаллов. В кислой среде могут быть также получены менее стабильные δ и γ формы. При длительном хранении или при нагревании β, δ, и γ кристаллы превращаются в α.

Азид свинца практически нерастворим в воде (0.023 г на 100 г воды при 18°С, 0.09 г на 100 г воды при 70°С), плохо растворим в водных растворах ацетата свинца, ацетата аммония и натрия, хорошо – в этаноламинах (146г азида на 100г этаноламина). При кипячении с водой разлагается с постепенным выделением азотистоводородной к-ты. В присутствии влаги и **CO_2**, разлагается по поверхности с образованием карбоната и основного азида свинца. На свету разлагается на свинец и азот (по поверхности), при интенсивном облучении свежеполученный азид свинца может разлагаться со взрывом. В сухом виде химически устойчив и с металлами не реагирует. При хранении азид свинца не должен соприкасаться с медью и ее сплавами, т.к. в присутствии влаги образует смеси азидов меди с непредсказуемыми свойствами. Токсичен. Плотность 4.71 г/см^3 (насыпная ок. 1.2 г/см^3), плотн. β - 4.93 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Достаточно термостоек; начинает разлагаться при 245-250°С, температура вспышки чистого а-А.С. - ок. 330°С (температура вспышки декстринового А.С. 275°С). Чувствительность к удару увлажненного азида 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. табл. 16. К трению более чувствителен чем гремучая ртуть (декстриновый менее чувствителен). При попытке растирания в фарфоровой ступке – детонирует. Сравнительная чувствительность к удару различных сортов азида 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 азида восприимчивость к действию пламени очень высока. 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. Считается, что азид свинца полученный из ацетата свинца более опасен в обращении, чем полученный из нитрата.

Инициирующая способность:

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

Инициирующая способность по гексогену для разл. сортов азида свинца: декстриновый- 0.09г, английский служебный -0.025г, поливинилспиртовый- 0.03г. Не подвержен перепрессовке.

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 1.54 МДж/кг. Теплота образования 112 ккал/моль., скорость детонации 4630 м/с при 3.0 г/см^3, 5300 м/с при 4.1 г/см^3. 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^3.

Применение:

В капсюли-детонаторы запрессовывают под давлением 600-700кг/см^2. Впервые азид свинца был получен Курциусом (Curtius) в 1891г при приливании раствора ацетата свинца к раствору азида натрия или аммония. В 1907 и 1908 г. были взяты патенты на использование азида свинца в капсюлях-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 массовое промышленное производство азида свинца, сравнительно безопасного и пригодного для снаряжения детонаторов. В США производство декстринового азида свинца началось в 1931г. Во время 2 ой мировой войны азид свинца начал вытеснять гремучую ртуть в капсюлях-детонаторах, и к концу 20в почти полностью вытеснил ее из употребления.

Азид свинца применяется в огневых, электрических и ударных капсюлях-детонаторах, обычно с добавками THPC, 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. Установлено, что для получения стабильной скорости детонации из сухого декстринового азида 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. В Англии иногда применяют т.н. "английский служебный" азид свинца – кристаллы которого окружены ядрами из карбоната свинца. Он содержит ок. 98% $\mathbf{Pb(N_3)_2}$ и отличается от декстринового лучшей термостойкостью и иниц. способностью. Однако он более опасен при некоторых операциях.

Получение:

Азид свинца получают сливанием разбавленных растворов азида 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 азида 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 азида натрия концентрацией более 10% появляется риск самопроизвольного взрыва при кристаллизации. При кристаллизации азида свинца без перемешивания через некоторое время всегда происходит взрыв. Первоначально предполагалось, что взрыв происходит из-за образования кристаллов β - формы, которые детонировали от внутренних напряжений, однако более тщательные исследования показали, что β- форма может быть получена в чистом виде и ее чувствительность аналогична а- форме.

В 70-х-80-х годах было подтверждено, что причины взрыва носят электрическую природу из-за перераспределения электрического заряда в слоях раствора. Перемешивание и добавка водорастворимых полимеров не позволяют локализоваться электрическим зарядам и тем самым предотвращают самопроизвольный взрыв.

Также для осаждения азида свинца вместо декстрина используют 0.4-0.5% р-р желатины с добавкой небольшого кол-ва соли Рохеля (сорт GAM) после образования округлых агломератов азида 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 азида свинца растворами стифната магния и нитрата свинца, что приводит к образованию пленки стифната свинца и значительному улучшению восприимчивости к лучу пламени.

Для капсюлей 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 азида свинца (ок. 96% для ПВС азида и 98% для натрий-карбоксиметилцеллюлозного) чем при методе осаждения с декстрином (около 92%) и следовательно обладает большей инициирующей способностью и гораздо меньшей гигроскопичностью.

При быстром сливании р-ров без добавки полимеров образуется т.н. коллоидный азид свинца, обладающий максимальной инициирующей 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 азида свинца:

К 7.5-9% водному р-ру нитрата свинца добавляют небольшое кол-во щелочи для достижения pH = 7 (р-р нитрата свинца имеет сильнокислую 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 азида 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 азида свинца в лаборатории:

Растворяют 2.33г азида 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 pH 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 азида 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 азида натрия и 50мл дистиллированной воды. Когда азид свинца осядет маточный раствор удаляют, промывают полученный азид свинца водой и отфильтровывают.

4) Получение натрий-карбоксиметилцеллюлозного азида 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 азида натрия (108г на литр воды) и ацетата свинца (315г $(CH_3COO)_2Pb{\cdot}3H2O$ на литр) в количестве по 14 литров каждого при перемешивании. Продукт промывается, фильтруется и сушится. Выход 3.3кг азида свинца. Содержание азида свинца 96.3%.

Азид серебра. AgN_3

Физико-химические свойства:

Бесцветные кристаллы. В воде нерастворим, негигроскопичен. Может быть перекристаллизован из водного аммиака. По хим. устойчивости превосходит азид свинца. Как и азид свинца чувствителен к ультрафиолетовому свету и разлагается по пов-ти. Не совместим с тетразеном и соединениями серы, например с сульфидом сурьмы.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Размягчается при 250°C, плавится при 300°C, при быстром нагревании детонирует при 270°-300°C. Чувствительность к удару сравнительно мала 77.7см для груза 0.5кг, тогда как для гремучей ртути только 12.7см. Крупнокристаллический более чувствителен.

Инициирующая способность:

Минимальный инициирующий заряд для тротила 0.07г, для тетрила 0.02г.

Энергетические характеристики:

Максимальная скорость детонации 4400 м/с. Плотн. 4.81 г/см^3, по др. данным 5.1 г/см^3. Объем продуктов взрыва 244 л/кг. Фугасность 115 мл. Бризантность (песочная проба) 44.1г песка (гремучая ртуть в этих условиях – 37.2г).

Применение:

Находит применение в малогабаритных средствах инициирования, широкому применению мешает лишь высокая цена серебра.

Получение:

Получают сливанием водного р-ра нитрата серебра и аммиачного р-ра азида натрия. При добавлении уксусной к-ты выпадают хорошо образованные кристаллы азида серебра.

Получение азида 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 азида натрия (130г/л). Затем скорость вращения мешалки увеличили до 800 об/мин и смесь быстро нагрели до 75°С. В течение первых 20мин начали появляться кристаллы азида 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°С и продержали при этой температуре 45мин для удаления аммиака. После чего смесь охлаждали до 18°С в течение 8 мин, по достижении температуры смеси 50°С, 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 азида серебра преимущественно кубической формы.

Наиболее инициативным из неорганических азидов, пригодных для практического применения является

Азид кадмия

Физико-химические свойства:

Бесцветный крист. порошок, труднорастворимый в воде (растворяется со слабым гидролизом). Плотность 3.24 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 291°С с разл. Температура вспышки ок 360°С. По чувствительности занимает промежуточное положение между азидами свинца и серебра.

Инициирующая способность:

Минимальный инициирующий заряд для тротила 0.04г, для тетрила 0.01г.

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва около 2.5 Мдж/кг. Скорость детонации 4200 м/с при 3.2 г/см^3.

Применение:

Находит применение в малогабаритных термостойких герметичных инициаторах.

Азид меди II $Cu(N_3)_2$

Кристаллическое в-во от буро-желтого до почти черного цвета, почти не растворимое в воде. В воде частично гидролизуется. В обычных условиях не изменяется. При хранении черного **$Cu(N_3)_2$** в течение нескольких месяцев на влажном воздухе разлагается до желтого **$Cu(OH)N_3$**. Инициирующая способность для тетрила 0.001г, для ТЭНа- 0.0004г. Температура вспышки 203°С, взрывается выше 174°С. 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 **$Cu(N_3)_2$** флегматизированного поливиниловым спиртом.

Из неорганических азидов также следует отметить **соли азидодитиоугольной к-ты HCS_2N_3** (более правильно 4Н-1,2,3,4-тиатриазолин-5-тион-а). Были получены патенты на их использование в капсюлях-детонаторах. Достаточно устойчивая свинцовая соль получается в виде зеленовато-желтого крист. в-ва при сливании Na-соли азидодитиоугольной к-ты (может быть получена взаимодействием азида натрия с сероуглеродом) с ацетатом свинца. Отличается более высокой чем у азида свинца инициативностью.

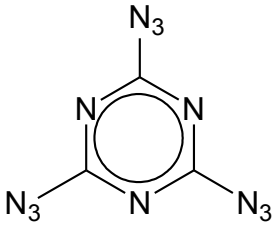
Литература:

1. Багал Л.И. Химия и технология инициирующих 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. Margaret-Jane Crawford, Thomas M. Klapotke, Peter Mayer and Martin Vogt. CS2N3 -Containing Pseudohalide Species: An Experimental and Theoretical Study. Inorg. Chem. 2004, 43, 1370-1378.
7. Патенты: US3943235, GB128014, US5208002, US2421778, SU492070.

3.3 Органические азиды.

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

Физико-химические свойства:



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. Довольно летуч, летучесть заметна при темп-ре более 30°С, поэтому в капсюлях должна применяться лакировка и герметизация. Слаботоксичен, при систематическом воздействии на кожу вызывает экзему. Продукты взрыва токсичны. Плотность 1.73 г/см^3. Плотность литого ок 1.5 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 94°С. Начинает разлагаться при температуре ок. 100°С, температура вспышки ок 205°С, при продолжительном нагревании взрывается при 150°С. Очень чувствителен к удару, трению, огню, однако очищенный и правильно перекристаллизованный по чувствительности к удару и трению аналогичен гремучей ртути. Требует очень осторожного обращения т.к. чрезвычайно взрывоопасен: может взрываться при кристаллизации, прессовании или сушке. Чувствительность, как и для азида свинца сильно зависит от размеров кристалла. Крупные кристаллы могут детонировать даже от слабого перемешивания.

Инициирующая способность:

Подвержен перепрессовке; оптимальное давление прессования ок. 200кгс/см^2. Инициирующая способность для тротила 0.07 г, для тетрила 0.02 г (для азида свинца в тех же условиях 0.1г и 0.03г соответственно).

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 4.78 МДж/кг. Скорость детонации 5545 м/с при плотн. 1.15 г/см^3. 7300 м/с для литого. Бризантность (песочная проба) 32.2г (гремучая ртуть 12.2г, тротил 48г) Фугасность 415мл. Работоспособность в баллистической мортире 145% от тротила. Объем продуктов взрыва 600л/кг.

Применение:

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.

Получение:

Получают реакцией между азидом натрия и цианурхлоридом (**t** пл. 146°С, продукт тримеризации хлорциана) в водно-ацетоновой смеси при сильном охлаждении. Или действием соляной кислоты и нитрита натрия на цианурригидразид. Также может быть получен хлорированием метилтиоцианата.

1) Получение из цианурхлорида:

4г цианурхлорида растворяют в 40мл ацетона, фильтруют и приливают по каплям при взбалтывании в охлажденный до 0°С раствор 6г азида натрия в 40мл воды. Полученный продукт отфильтровывают и промывают спиртом с эфиром. Для окончательной очистки продукт снова растворяют в ацетоне (13г в 100г 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 цианурригидразида:

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

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

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 карбазида 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°С с

разл. Менее чувствителен к удару чем гремучая ртуть. Обладает хорошей инициирующей способностью (Для детонации литого тротила в гильзе капсюля требуется 0.25г ГДКА).

Получение ГДКА: 120г диэтилугольного эфира и 104г 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%.

9г 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 100мл бензина (t кип. 98°С). Затем при хорошем охлаждении льдом и взбалтывании прибавляют 14 мл соляной к-ты (1.185г/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.

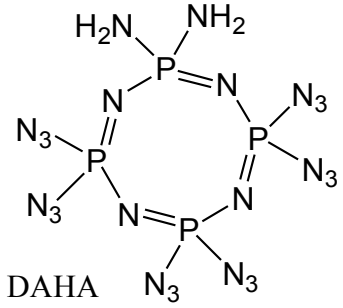
Из органических азидопроизводных, получили определенное распространение свинцовые соли **динитроазидофенолов (т.н. диазинаты)**. В самостоятельном виде они обладают чувствительностью на уровне гремучей ртути, но не способны вызывать детонацию в бризантных ВВ.

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

Недавно в качестве ИВВ предлагалось применять азидопроизводные фосфазенов, которые обладают хорошей воспламеняющей способностью, напр. **1,1-диамино-3,3,5,5,-тетраазидоциклотрифосфазен (DATA)** и

1,1-диамино-3,3,5,5,7,7-гексаазидоциклотетрафосфазен (DAHA)

однако по более поздним исследованиям было установлено, что восприимчивость к мех воздействиям у вещества недостаточна для применения в качестве ИВВ.



DAHA

Бесцв. крист, раств. в ацетоне, плохо растворим в холодном этаноле. **t** пл. ок 73°С, **t** быстрого разложения ок 230°С.

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 инициирующих 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. Патенты: GB170359, US6232479.

3.4 Стифнаты – соли стифниновой кислоты (тринитрорезорцина) $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$

Стифниновая кислота представляет собой светло - желтое крист. в-во жгучее на вкус и плохо растворимое в воде (0.69 г на 100 г воды при 25°С), хор. раств. в ацетоне и др. орг. растворителях. Гигроскопична. С металлами и щелочами образует средние и кислые соли. **t** пл. 175.5°С, **t** всп. 223°С, плотность 1.83 г/см^3. Обычно получают нитрованием 4,6-дисульфорезорцина, растворенного в $\mathbf{H_2SO_4}$, при 60°С, по свойствам и технологии получения аналогична пикриновой кислоте. Обладает свойствами ВВ. Скорость детонации 7450м/с. Фугасность 284мл. Чувствительность к удару 43см (пикриновая кислота — 87см, тротил — 160см). Все стифнаты – чувствительные ВВ, особенно опасны соли тяжелых металлов. На практике применяются нормальный и основной стифнат свинца, а также стифнат бария.

1) Получение стифниновой кислоты из 4,6-дисульфорезорцина:

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°С, после чего температуру постепенно подняли до 70°С. Через час смесь охладили до 20-30°С. 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°С. После окончания введения кислоты смесь оставили на 1час при 50°С. После смесь охладили, кислоту слили,

тринитрорезорцин промыли разбавленной азотной кислотой, а затем – холодной водой. Полученный продукт имеет цвет от желтоватого до коричневатого и плавится при 173-175°С.

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

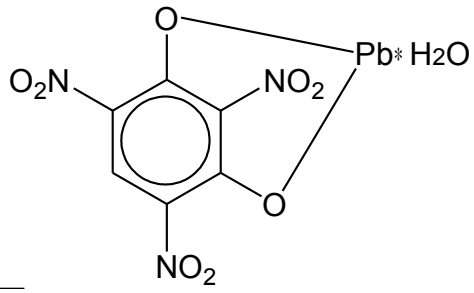
2.2 кг резорцина и 2.26 кг 95% серной кислоты растворили в 80 л воды, добавили 40кг измельченного льда и начали перемешивать. Когда температура понизилась до -2°С к смеси в течение 30 мин постепенно добавляли раствор 3 кг нитрита натрия в 16 л воды. Температуру удерживали ниже +5°С, продолжая перемешивать. 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°С 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°С, и выдерживают еще около получаса при этой температуре. Затем смесь охладили до 25°С. Осадок тринитрорезорцина отфильтровали, промыли сначала 2% азотной кислотой, а потом водой. Выход 90-95% теоретического. **t** пл. 172-174°С.

**** -** Резорцин **$C_6H_4(OH)_2$** – бесцветные кристаллы с характерным запахом. **t** пл. 110.8°С **, t** кип. 280.8°С. Растворим в воде, спирте, эфире. Токсичен. По свойствам аналогичен фенолу, но менее агрессивен. Легче нитруется чем фенол.

Тринитрорезорцината свинца моногидрат, стифнат свинца, тенерес, трицинат, ТНРС

Физико-химические свойства:



Золотисто-желтые или темно-красные кристаллы. Практически нерастворим в воде (0.09 г на 100 г воды при 20°С) 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. Скорость горения при атм. давлении 25 – 30 см/сек. Плотность 3.09 г/см^3. Плотность безводного 2.9г/см^3, насыпная 1.0-1.6 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

При нагревании выше 100°С медленно теряет кристаллизационную воду (если кристаллы охладить, то они опять через некоторое время поглощают пары воды из воздуха), при 200°С начинает разлагаться, при 240°С взрывает. Температура вспышки 275°С. 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 см табл. 16. Очень легко воспламеняется от луча огня и искры.

Инициирующая способность:

Легко перепрессовывается и электризуется. Инициирующая способность самого ТНРС незначительна (1.5г для слабоспрессованного тетрила), - поэтому его обычно рассматривают как псевдоинициирующее ВВ.

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 1.55 МДж/кг, Теплота образования -417.6ккал/кг, энтальпия образования -421.1ккал/кг, скорость детонации 5200 м/с при плотн. 2.9 г/см^3. 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.

Применение:

Впервые был получен Герцем (Herz) в 1914г. В 1918г он был предложен для снаряжения детонирующих шнуров, в 1919г был предложен капсюль-детонатор с применением азида свинца и ТНРС, а с 1925 г его стали добавлять к азиду свинца для улучшения чувствительности к пламени. В 1927г началось производство и в СССР. Позже послужил основой некорродирующих ударных составов для замены гремучей ртути в капсюлях-воспламенителях. Динитро- и тринитрорезорцинаты свинца применяются в капсюлях-воспламенителях, капсюлях-детонаторах, пиропатронах, для воспламенения порохов; в чистом виде и в смесях с азидом свинца (для улучшения воспламеняемости и воспламеняющей способности последнего).

Получение:

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°С. Предпочтительнее использовать оксид магния потому что

растворимость стифната магния при 20°С 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°С 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.

4,6-динитрорезорцинат свинца еще более безопасен. (Плотность 3.2 г/см^3), наряду с 2-мононитрорезорцинатом свинца он также может использоваться в воспламенительных составах для различных воспламенителей.

Для изготовления термостойких ударных составов используют **основной стифнат свинца** $\mathbf{C_6H_2(NO_2)_3O_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2}$, который в отличие от нормального стифната свинца не отщепляет воду при нагревании выше 100-130°С. Существует в двух формах - желтые (плотн. 3.878 г/см^3) или красные (плотн. 4.059 г/см^3) кристаллы, получается как примесь к нормальному стифнату свинца если осаждение вести в нейтральной или слабощелочной среде.

В Великобритании производится **стифнат бария**, который применяют для изготовления электровоспламенительных и замедлительных составов.

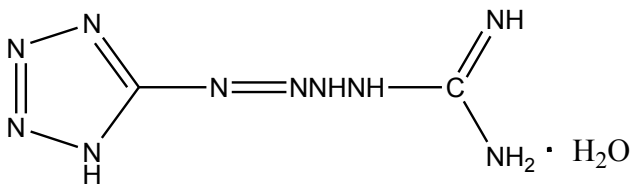
Литература:

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. Патенты: GB162578, US2301912, US1999728.

3.5 Производные тетразола

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

Физико-химические свойства:



Желтоватые клиновидные кристаллы. В насыпном виде представляет собой рыхлую кристаллическую массу с насыпной плотностью 0.45 г/см^3. Почти не растворим в воде (0.02 г на 100 г воды при 22°С) и в органических растворителях. Слабогигроскопичен - 0.77% при 90% влажности и 30°С. При воспламенении взрывается со слабым хлопком и с выделением серого дыма. Скорость горения при атм. давлении 0.78 см/сек. С разбавленными кислотами может образовывать соли, многие из которых обладают более высокой инициирующей способностью чем сам тетразен. Разлагается щелочами. С металлами в обычных условиях не взаимодействует. Плотность 1.635 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Температура вспышки 140°С. При нагревании выше 60°С разлагается, в присутствии влаги разрушается углекислым газом.

В обычных условиях и при нагревании до 75°С в сухой атмосфере весьма стабилен. Чувствителен к удару, трению, огню, наколу, искре. По чувствительности к удару и особенно наколу превосходит гремучую ртуть, менее чувствителен к трению. Чувствительность к удару см. табл. 16.

Инициирующая способность:

Горение не переходит в детонацию уже при давлении прессования 200кг/см^2.

Энергетические характеристики:

Теплота образования +270.2 ккал/кг, энтальпия образования +240.2ккал/кг. Теплота взрыва 2.3 Мдж/кг. 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.

Применение:

Впервые был получен Гофманом (Hoffman) в 1910г, тщательно изучен Ринкенбахом в 1931г, 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 капсюлях-воспламенителях (ударные составы обычно содержат 2-3% тетразена, накольные — больше). А также для сенсибилизации азида свинца, THPC и др. менее чувствительных ИВВ (улучшает восприимчивость к удару и наколу).

Получение:

Получают взаимодействием водного р-ра солей аминогуанидина **$NH_2NHC(=NH)NH_2$** с нитритом натрия **$NaNO_2$** при умеренной температуре:

1) Получение тетразена из сульфата аминогуанидина:

К 50л водного р-ра содержащего 4 кг нитрита натрия, подогретого до 50°С, при перемешивании добавляют в течении 1-2 часов 40л р-ра содержащего 5 кг сульфата аминогуанидина. 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 аминогуанидина:

34г аминогуанидина бикарбоната 2.5 л воды и 15.7г ледяной уксусной кислоты смешали и нагревали до растворения АГБ. Затем р-р охладили до 30°С. 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 аминогуанидина:

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

Другие производные тетразола:

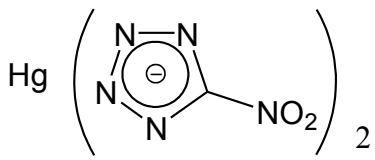
Основная свинцовая соль азотетразола $[N_4CN_2CN_4]Pb\cdot PbO\cdot 5H_2O$

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

Получают сливанием натриевой соли азотетразола и нитрата свинца.

Одним из наиболее эффективных инициирующих ВВ является

Ртутная соль нитротетразола (нитротетразолат ртути)



Физико-химические свойства:

Бесцветное крист. В-во. Плохо растворим в воде. Растворим в 20% р-ре ацетата аммония. Разлагается щелочами.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t всп. 268°С, по другим данным детонирует при 215°С. К удару более чувствителен чем азид свинца, к трению гораздо менее чувствителен. Чувствительность к мех. воздействиям на уровне гремучей ртути.

Инициирующая способность:

Предельный инициирующий заряд по гексогену в 4 раза меньше чем для азида свинца: минимальный заряд по тетрилу 0.006г (азид свинца в этих условиях 0.02г).

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 2.59 Мдж/кг.

Применение:

Был предложен для применения в средствах инициирования для ВМС США.

Получение:

Получают сливанием водного раствора 5-нитротетразолата натрия и нитрата ртути. В отличие от азида свинца стоек во влажной атмосфере.

Получение 5-нитротетразолата ртути в лаборатории:

340г нитрата ртути и 35мл азотной к-ты плотностью 1.4г/см^3 растворили в 3л воды, нагрели до 70°C и в полученный раствор медленно (в течение 30-60мин) при сильном перемешивании вливали раствор 418г нитротетразолата 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-нитротетразолата 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 $\mathbf{Cu(N_4CNO_2)_2 \cdot HN_4CNO_2 \cdot 4H_2O}$ 74%. Для получения нитротетразолата натрия полученную соль нагревали в водяной бане с рассчитанным кол-вом щелочи в течение часа. Раствор отфильтровали, а фильтрат упарили.

2) Получение нитротетразолата 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 роторном 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 азида 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^3. 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°C раствора борной кислоты, дициандиамида и азида натрия с обратным холодильником: В литровую круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником поместили 10г дициандиамида, 7.75г азида 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 аминогуанидина 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 аминогуанидина бикарбоната:

34 г (0.25 моль) аминогуанидинбикарбоната 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 аминогуанидина. Во время добавления, реакционную смесь охлаждают водой со льдом, и постоянно хорошо перемешивают, следя чтобы температура на протяжении всей реакции не превышала 20-25°С. 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°С. 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 литьевых ИВВ для электродетонаторов рассматривался

2-метил-5-нитротетразол.

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

Получение 2-метил-5-нитротетразола:

Смесь 18г 5-нитротетразолата 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 солевым 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°С. Продукт отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 4.8г.

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. 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.
7. Патенты US5424449, US5594146, WO9518796, US4093623, US2066954.

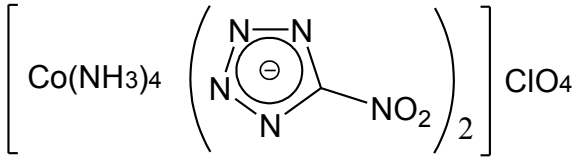
3.6 Комплексные соединения.

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. Интерес к 5-замещенным пентааммин тетразолатам кобальта (III) перхлоратам был проявлен в начале 70х годов 20в, когда была установлена их способность к переходу от горения к детонации (DDT).

Тетрааммин-цис-бис(5-нитро-2H-тетразолато-N^2) кобальта III перхлорат, BNCP

Физико-химические свойства:

Оранжево-красные игольчатые кристаллы, нерастворимые в холодной воде. Негигроскопичен и малотоксичен. Плотность 2.05 г/см^3. Насыпная плотность 0.3-0.6 г/см^3.



Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям: Температура вспышки 269°C, продукт термостоек до ~200°C. Не изменился при выдержке в течение 1 года при 70°C (в запаянной ампуле). Чувствителен к огню. Устойчив к разрядам статического электричества. Светочувствителен, способен воспламеняться от луча неодимового лазера. По восприимчивости к мех. воздействиям близок к бризантным ВВ. Чувствительность к удару для груза 2.5кг H50 = 17 см (по другим данным 9см) ТЭН, гексоген и азид свинца в этих условиях дают 12, 24 и 4 см соответственно. Чувствительность к трению 0.54кг (ВАМ), ТЭН — 5.86кг.

Инициирующая способность:

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 ускорение фронта воспламенения оказывается недостаточным для образования детонационной волны. Минимальный инициирующий заряд в капсюле-детонаторе для гексогена 0.05г. Время перехода горения в детонацию 10-11мкс. Является более мощным и инициативным ИВВ, чем вещество **CP** (см. ниже).

Энергетические характеристики:

Теплота термического разложения 3.32 МДж/кг. Измеренная скорость детонации 7117 м/с при плотн. 1.79 г/см^3. Расчетная скорость детонации 8100 м/с при плотн. 1.97 г/см^3.

Применение:

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 пироавтоматики ракет. Может быть использован в КД в индивидуальном виде без вторичного заряда бризантного ВВ.

Получение:

Получают нагреванием до 80-90°C 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:

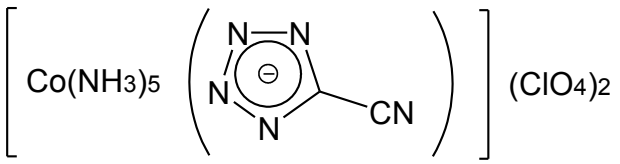
1г перхлората карбонатотетрааминкобальта III (растворимость в воде при 20°C 13.3г/л) растворяли в 10 мл 10% хлорной к-ты до прекращения выделения газа. Р-р отфильтровали и к фильтрату добавили 34 мл 4.4% р-ра нитротетразолата натрия (нитротетразолат натрия должен быть свободен от примесей нитритов, иначе 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 карбонатотетрааминкобальта III из перхлората 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. Охлаждают реакционную массу на льду. Через несколько часов отсасывают фиолетово-красные кристаллы, промывают их водой и спиртом.

Похожими свойствами обладает

Пентааммин-(5-цианотетразолато-N^2) кобальта III перхлорат, CP



Физико-химические свойства:

Оранжево-желтые кристаллы. Плотность 1.96 г/см^3. Токсичен.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t всп. 288°C, по другим данным 320°C. Сохраняет свойства в запаяной ампуле после выдержки при 171°C в течение 100часов. Чувствительность к удару для груза 2.5кг H50 = 20.9см (для гексогена 24см) По другим данным 19см (ТЭН -12см).

Инициирующая способность:

Время перехода горения в детонацию ~7.5мкс. Размер преддетонационного участка при диаметре 2.08мм и плотности 1.4 г/см^3 4.5мм.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 6371 при 1.72г/см^3, 7180 м/с при плотн. 1.75 г/см^3. Теплота взрыва 3.5МДж/кг.

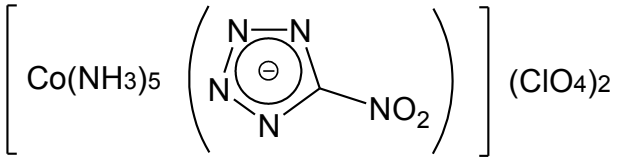
Применение:

СР применялся в США для изготовления низковольтовых капсюлей-детонаторов и в 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.

Пентааммин-(5-нитротетразолато-N^2) кобальта III перхлорат, NCP

Физико-химические свойства:

Малотоксичен. Плотность 2.03 г/см^3.



Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Устойчив при 6ч выдержке при 200°C. T всп. (5сек) 257°C.

Инициирующая способность:

Имеет участок ПГД в диаметре 6.25мм при плотности 1.60 -1.63 г/см^3 около 4.5мм. Минимальный инициирующий заряд в капсюле-детонаторе для гексогена 0.15г.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 6650 м/с при плотн. 1.61 г/см^3.

Применение:

Прошел испытания в прострелочно-взрывной аппаратуре.

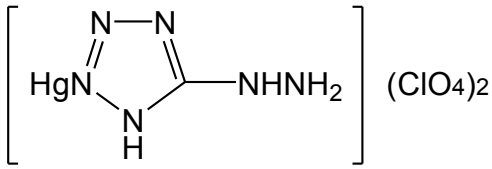
Получение:

Получают аналогично BNCP, но вместо перхлората карбонатотетрааминкобальта III применяют **$Co[(NH_3)_5H_2O](ClO_4)_2$**

Перхлорат 5-гидразинотетразолртути II.

Физико-химические свойства:

Продукт негигроскопичен, не растворим в воде и большинстве орг. растворителей, растворим в ДМСО. Плотность 3.45 г/см^3.



Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

T всп. (5сек) 186°C. 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.

Инициирующая способность:

Минимальный инициирующий заряд в капсюле-детонаторе для гексогена 0.015г.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации около 6 км/с при плотн. 3.4 г/см^3.

Применение:

Предложен для применения в системах лазерного инициирования.

Получение: 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) $[Cd(NH_2NHCONHNH_2)_3](ClO_4)_2$

Физико-химические свойства:

Токсичен.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t всп. 350°C. Чувствительность к удару на копре К-44-1 - 25см (азид свинца – 35мм).

Инициирующая способность:

Размер преддетонационного участка при диаметре 4мм и плотности 1.6 г/см^3 2.7мм.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 4400 м/с при 1.95 г/см^3. Теплота взрыва 3.9МДж/кг. Объем продуктов взрыва 730л/кг.

Применение:

Рекомендован к применению в оптических системах инициирования. Рекомендован для использования в безопасных КД.

Комплекс состава $(NH_4)_2[Fe(NT)_4(H_2O)_2]$ (NT - нитротетразол)

Физико-химические свойства:

Кристаллы оранжевого цвета. Плотность 2.18 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

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 type 12 – груз 2.5кг.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 7140 м/с при 1.71 г/см^3.

Применение:

Предложен для использования в безопасных средствах инициирования.

Получение:

Получают сливанием растворов перхлората железа 2 с раствором нитротетразолата аммония.

Тригидразинникеля нитрат, NHN, $Ni(N_2H_4)_3(NO_3)_2$.

Физико-химические свойства:

Розовый кристаллический порошок. Не растворим в воде и других растворителях. Воспламеняется при контакте с конц. серной кислотой. Не действует на алюминий, железо, медь. Плотность 2.129 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t всп. 167°C. Чувствителен к огню, легко воспламеняется и быстро сгорает с шипением.

Табл. 18 Чувствительность некоторых ИВВ:

ИВВ	Электростатич. искра, Дж.	Трение, %. Серия 25 исп-ий, 588 кПа, угол 80°.	Удар, см., 400г груз, 100% срабатывание.	Удар, см., 400г груз, 100% отказ.
Азид Свинца	0.003-0.007	100	24	10.5
THPC	0.0009	70	36	11.5
Тетразен	0.006	70	6.0	3.5
ДАНФ	0.012	25	40	17.5
$Ni(N_2H_4)_3(NO_3)_2$	0.02	12	26	21

Инициирующая способность:

Горение переходит в детонацию при давлениях запрессовки в пределах 25-60МПа.Мин. инициирующий заряд для ТЭНа при поджигании огнепроводным шнуром 150мг (давление прессования 30МПа, давление прессования ТЭНа 15МПа).

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 7000 м/с при 1.7 г/см^3. Теплота взрыва 1014ккал/кг. Объем продуктов взрыва 529л/кг.

Применение:

Недавно предложен для использования в безопасных детонаторах.

Получение:

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. 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)tetraammine cobalt(III)

perchlorate (BNCP) and its new transition metal (Ni/Cu/Zn) perchlorate analogues. Journal of hazardous materials. A120 (2005) 25–35.
2. М. А. Илюшин, И. В. Целинский. Энергоемкие металлокомплексы в средствах инициирования. Российский химический журнал. Том XLV (2001). №1. с 72.
3. М.А.Илюшин, И.В. Целинский. Инициирующие взрывчатые вещества. Состояние и перспективы. Российский химический журнал. Том XLI (1997). №4. с 3.
4. М.А.Илюшин, И.В. Целинский, А.В. Чернай. Светочувствительные взрывчатые вещества и составы и их инициирование лазерным моноимпульсом. Российский химический журнал. Том XLI (1997). №4. с 81.
5. 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.
6. Z. Shunguan, W. Youchen, Z. Wenyl, M. Jingyan. Evaluation of a new primary explosive: Nickel hydrazine nitrate (NHN) complex. Propelants Explosives Pyrotechnics 22 317-320 (1997).
7. А.Ю.Жилин, М. А. Илюшин, И. В. Целинский. Перхлорат тетраамин-цис-бис(5-нитротетразолато-N^5)кобальта(III) – ВВ для безопасных средств инициирования. Хим. Физика, 2002. том 21, №8, с. 54-57.
8. T.J. Hafenrichter, W.W. Tarbell . Exploding Bridgewire Initiation Characteristics of Several High Explosives . Proceedings of the Thirty-First International Pyrotechnics Seminar. July 11-16, 2004.
9. Патенты: RU2261851, RU2104466, RU2225840, US2006/0030715

3.7 Нитрозогуанидин, $(NH_2)C(=NH)NHNO$

Физико-химические свойства:

Светло-желтые кристаллы. 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°С, 1.31г/100г воды при 73°С). Постепенно разлагается с водой (0.14% за 100дней, разлагается только растворенное вещество). Нерастворим в спиртах, эфире. Детонирует при контакте с конц. H_2SO_4. Плотность 1.51 г/$см^3$. Токсичен, канцероген.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 161°С с разложением. t всп. ок 170°С. Чувствителен к удару (менее чувств. ИВВ чем азид свинца и гремучая ртуть), трению, огню, искре.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации до 6000 м/с. Теплота взрыва 99ккал/г. Фугасность 60% от тринитрофенола.

Применение:

Был предложен для применения в смесях для средств инициирования в 1934г и производился в США в 50х годах 20века.

Получение: Получают восстановлением нитрогуанидина цинковой пылью в разбавленных кислотах или в р-рах аммониевых солей с выходом до 50%. На практике не используется из-за токсичности и недостаточной хим. стойкости.

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°С. Затем охладили до 0°С и отфильтровали осадок. Нитрозогуанидин экстрагировали из осадка четырьмя порциями по 250 мл воды нагретой до 65°С. Полученный р-р оставили на ночь при 0°С для выпадения кристаллов. Кристаллы отфильтровали и высушили при 40°С. Выход – 8.0-9.2г (45-52% от теории)

Литература:

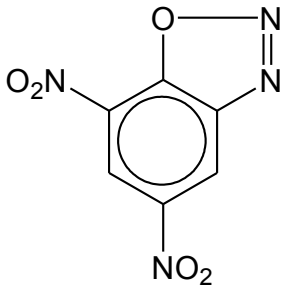
1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 6 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1974. G164-165.
2. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 210
3. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным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

3.8 Диазосоединения.

Многие диазосоединения сильновзрывчаты, обладают высокой инициирующей способностью. По причине невысокой химической и термической стойкости, а также опасности в обращении большинства подобных веществ, находят практическое применение только ДАНФ и перхлорат 2,4-динитрофенилдиазония.

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

Физико-химические свойства:



Желто-оранжевые кристаллы (технический имеет цвет от зелено- до темно-коричневого). Хорошо растворим в ацетоне (6.0г на 100г при 25°С), соляной кислоте и др. Плохо растворим в воде – 0.08% при 25°С, этаноле 0.84г на 100 г растворителя при 25°С, 2.43г на 100 г при 50°С. Практически нерастворим в эфире. При хранении на прямом солнечном свету быстро темнеет по пов-ти, однако устойчив на рассеянном свету. Не совместим с азидом свинца. При обычной температуре не реагирует с конц. кислотами, но разлагается щелочами. При действии азида натрия образует натриевую соль динитроазидофенола. Значительно более устойчив при хранении и нагревании, чем гремучая ртуть и более безопасен. Скорость горения 2.15см/сек (заряд бронированный коллодием, 4мм диаметром, плотн. 1.45 г/см^3). В отличие от большинства ИВВ малотоксичен. Плотность 1.71 г/см^3. Насыпная плотность 0.3-0.9 г/см^3. Плохо прессуется и обладает плохой сыпучестью. Хранят обычно в воде. Совместим почти со всеми ВВ (кроме азидов) и конструкционными материалами.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 157°С **t** всп. ок 177°С. Чувствителен к огню, при поджигании в кол-ве неск. грамм или в закрытой емкости - детонирует. Увлажненный теряет восприимчивость к удару и не детонирует от капсюля-детонатора. Чувствительность к удару для груза 0.5 кг (5 ударов) – 22.5см, в этих условиях гремучая ртуть – 15см, азид свинца 17.5см, ТНРС – 20см. Также см. табл. 18. Склонен к электризации.

Инициирующая способность:

Для тротила и тетрила минимальный инициирующий заряд 0.163 и 0.075г (в этих условиях для гремучей ртути 0.21г и 0.165г, для азида свинца 0.16г и 0.03г соответственно). Является лучшим инициатором чем азид свинца для малочувствительных ВВ типа пикрата аммония. Не перепрессовывается при запрессовке под давлением 9136кг/см^3.

Энергетические характеристики:

Теплота образования +236.4 ккал/кг. Энтальпия образования +220.8ккал/кг. Теплота взрыва 3.44 МДж/кг, скорость детонации 4400 м/с при 0.9 г/см^3, 6600 м/с при 1.5 г/см^3, 6900 м/с при 1.6 г/см^3. Объем продуктов взрыва 876 л/кг, фугасность 326 мл. Бризантность 95-97% от тротила (песочная проба).

Применение:

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.

Получение:

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

Получение пикрамата 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 6л воды. При этом следует не допускать повышения температуры более 65°С. После декантации и охлаждении кристаллы пикрамата натрия промывают 10% р-ром хлорида натрия.

1кг пикрамата 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.

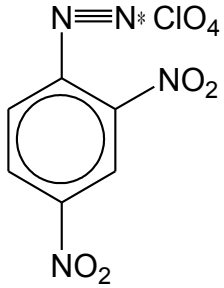
* - т. н. пикраминовая кислота, **t** пл. 169 - 171°С, **t** всп. 205 - 210°С, получают восстановлением пикриновой к-ты гидросульфидом натрия (вместо него можно использовать смесь сульфидов, получаемых кипячением **NaOH** с серой) и последующим подкислением разб. **H_2SO_4**. Обладает свойствами ВВ.

Перхлорат 2,4-динитрофенилдиазония

Физико-химические свойства:

Желтоватые кристаллы, плохо растворимые в воде. Плотность 1.65 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:



Температура вспышки 230°С, 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.

Инициирующая способность:

Мин. инициирующий заряд по тротилу, тетрилу, гексогену и ТЭНу (без чашечки) – 0.03, 0.014, 0.007 и 0.006г.

Применение:

Предложено применение в капсюлях-детонаторах в самостоятельном виде или в качестве добавки к бризантным ВВ в детонаторах.

Получение:

Получают диазотированием 2,4- динитроанилина в серной к-те в присутствии хлорной к-ты.

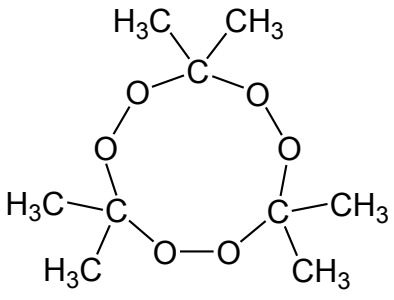
Литература:

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 – Piccatiny 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. Патент RU2080320

3.9 Органические перекиси

Ацетона триперoксид, трициклоацетонпероксид, перекись ацетона, TATP, 3,3,6,6,9,9-гексаметил-1,2,4,5,7,8-гексоксонан.

Физико-химические свойства:



Существует в виде тримера (триперекись ацетона) и димера (диперекись ацетона), очень схожих по свойствам. В данной статье рассматривается тримерная 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. Летучесть в открытом стаканчике 96% за 94 часа при комнатной температуре. Давление паров при 20°С — 2.0Па. Давление паров при 25°С 7.85Па (у диперекиси 17.9Па). С конц. **H_2SO_4** разлагается, иногда со взрывом. 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. Хорошо растворим в ацетоне (9.15% при 17°С), бензоле (18% при 17°С), эфире (5.5% при 17°С), хлороформе (42.47% при 17°С), ледяной уксусной к-те и **HNO_3**, этаноле (при нагревании). Если при получении в качестве катализатора использовалась серная или хлорная кислота, то триперекись при хранении медленно превращается в диперекись. Продукт, загрязненный серной кислотой при 40°С полностью

превращается в диперекись за несколько дней. Плотность 1.272 г/см^3. Скорость горения при 1.22 г/см^3 (спрессована под давлением 2000 кгс/см^2) 0.95 см/сек.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 97°С (у диперекиси **t** пл. 132-133°С); при расплавлении в теч. 2-3 мин. **t** пл. снижается до 90°С за счет деполимеризации, полученный продукт обладает непредсказуемо высокой чувствительностью и может взрываться самопроизвольно. Начинает разлагаться выше 150°С. **t** всп. ок 200°С, однако может взрываться при значительно меньших температурах или при быстром нагревании. Восприимчива к лучу огня даже при значительном увлажнении. 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.

Инициирующая способность:

Инициирующая способность выше чем у гремучей ртути, но заметно ниже чем у азида свинца. Подвержена перепрессовке. Мин. инициирующий заряд для тротила и тетрила (прессование с чашечкой) – 0.18 и 0.09 г соотв.

Энергетические характеристики:

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^2) - кристаллизованной 50.5%, некристаллизованной 46.2%. В тех же условиях: азид свинца 29%, гремучая ртуть 33%, ГМТД 42.5%. Скорость детонации при плотности 0,98 г/см^3 - 3750 м/сек – заряд диаметром 15мм, 5290м/сек при 1,2 г/см^3 – в трубке диаметром 6.3мм.Фугасность 250мл. Теплота взрыва 2.803 МДж/кг. Скорость детонации смеси 21% перекиси ацетона, 53% нитрата аммония и 26% воды — 4800м/с при 1.19 г/см^3.

Применение:

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 капсюлях-детонаторах, однако на практике они не были реализованы. В качестве ИВВ не применяется из-за высокой летучести, высокой чувствительности к трению и опасности в обращении.

Получение:

Диперекись ацетона обычно получают взаимодействием ацетона с мононадсерной кислотой (т.н. кислота Каро) - образуется при смешивании персульфата аммония с конц. $\mathbf{H_2SO_4}$ в уксусном ангидриде. **Триперекись ацетона** образуется если использовать 10-50% $\mathbf{H_2O_2}$ 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 при молярном соотношении кислота:ацетон менее 1.5. 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 диперокcида:

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°С. Выделяются бесцветные кристаллы. Их промывают водой до нейтральной реакции. Выход 10г.

Получение ацетона триперокcида: 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

$(-C(CH_3)_2-O-O-)_4$ t пл. 93-94°C. Получающийся взаимодействием ацетона (20мл) и 30% перекиси водорода (20 мл) в присутствии каталитического кол-ва тетрахлорида олова пентагидрата (2 миллимоль) в течение 24 часов при комнатной температуре. Выход 41.2%. Вместо тетрахлорида олова можно использовать хлорид олова, однако он менее эффективен. Впоследствии существование тетрамера так и не было подтверждено.

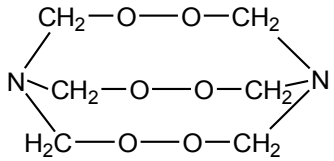
В немецком патенте был описан **дифоронпентапероксид**, с высокими заявленными характеристиками. Однако существование этого вещества также не было подтверждено экспериментально.

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 – Piccatiny 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 hexamethylenetriperoxidediamine – Proc. of 6th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice. 2003.
7. Robert Matyas – INFLUENCE OF OIL ON SENSITIVITY AND THERMAL STABILITY OF TRIACETONE TRIPEROXIDE AND HEXAMETHYLENETRIPEROXIDE 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
9. Robert Matyas, Jiri Pachman, How-Ghee Ang. Study of TATP: Spontaneous transformation of TATP to DADP. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 33, No. 2. p. 89-91 (2008)
10. Robert Matyas etc. Detonation Performance of TATP/AN-Based Explosives. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 33, No. 4. p. 296 (2008).
11. Robert Matyas, Jiri Pachman. Study of TATP: Influence of Reaction Conditions on Product Composition. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 35, No. 1. p. 31-37 (2010).

Гексаметилентрипероксиддиамин, ГМТД, 3,4,8,9,12,13-гексаокса-1,6-диазабицикло[4,4,4]тетрадекан.

Физико-химические свойства:



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%. Слаболетуч (0.5% за 24часа при 60°C), однако при обычной температуре летучесть чрезвычайно невысока. Может взрываться при действии конц. H_2SO_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 24часа. Корродирует большинство из металлов, даже в сухом виде, хим. совместим практически со всеми ВВ. Плотность монокристалла 1.57 г/см^3. Насыпная плотность – 0.66 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t всп. 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. Также см. табл. 16. Крупные кристаллы взрываются при прессовании и очень опасны в обращении. Очень восприимчив к лучу огня и искре.

Инициирующая способность:

Не перепрессовывается. Инициирующая 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).

Энергетические характеристики:

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^3 - 4510 м/сек, 1,1 г/см^3 — 5100м/сек.

Применение:

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 инициирования детонации ВВ в лабораториях.

Получение:

Получают взаимодействием уротропина с 20 - 50% перекисью водорода в присутствии уксусной, лимонной или азотной кислоты при температурах до 20°С (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.

1) Получение с использованием лимонной кислоты:

56г гексаметилентетрамина (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°С. 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 12-24часов для выпадения оставшейся части ГМТД. Затем фильтруют, кристаллы промывают несколько раз водой до нейтральной реакции.

$$(CH_2)_6N_4 + 3H_2O_2 + 2HNO_3 => N(CH_2OOCH_2)_3N + 2NH_4NO_3$$

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°С, добавляют 5.3г 37% р-ра формалина и ставят охлаждаться. Через 24часа кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Существует, также, значительно более безопасный чем ГМТД

Тетраметилендипероксиддикарбамид (ТМДД) $OC(NHCH_2OOCH_2NH)_2CO$.

При поджигании он вспыхивает как ГМТД, но при прикосновении раскаленной проволочки – 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 – Piccatiny 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. Robert Matyas – Chemical decomposition of triacetone triperoxide and hexamethylenetriperoxidediamine – Proc. of 6th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice. 2003.
6. Патент GB339024.

3.10 Ацетилениды (соли ацетилена).

Комплекс ацетиленида серебра с нитратом серебра, $Ag_2C_2 \cdot AgNO_3$

Физико-химические свойства:

Бесцветный порошок, медленно разлагается кислотами. В воде не растворим.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t всп. ок 210°C. Менее чувствителен к удару чем **Ag_2C_2** и гремучая ртуть.

Инициирующая способность:

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.

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 1.89 МДж/кг. Скорость детонации 2710 м/с при 2.92 г/см^3, 4450 м/с при 5.36 г/см^3. фугасность 136 мл.

Применение:

В качестве ИВВ не применяются из-за цены.

Получение:

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^3) при температуре 80-90°C пропускают ацетилен до насыщения. Осадок оставляют на день в смеси воды и 30% азотной кислоты.

Гораздо 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.

Ацетилениды меди I, CuC=-CCu или CuC=-CH (кислая соль)

Коричнево – красное или черное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде и органич. растворителях. Состав обычно соответствует формуле **$CuC{=}{-}CCu \bullet H_2O$.** 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. 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 (**$Cu(NH_3)_2OH + C_2H_2 = CuC{=}{-}CCu + 2H_2O$**). Осадок отфильтровывают и промывают спиртом.

2) В лаборатории **$CuC{=}{-}CCu$** обычно получают пропусканием ацетилена через аммиачный раствор хлорида меди I*.

*- 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:

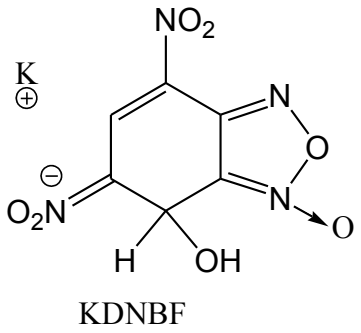
1. Багал Л.И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ М., Машиностроение, 1975. с. 422.
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 1 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960. A74-A76, A79-A82.
3. T. Urbanski – Chemistry and Technology 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**.**

3.11 Соли ароматических нитрофуроксанов

Калия 4,6-динитро-7-гидрокси-7-гидробензофуроксанид, KDNBF $C_6H_3N_4O_7K$

Физико-химические свойства:

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%. Нетоксичен. Плотность 2.21 г/см^3.



KDNBF

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

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.

Инициирующая способность:

Псевдоинициирующее ВВ, для подрыва требует 0.1г азида свинца или 0.3г гремучей ртути.

Энергетические характеристики:

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.

Применение:

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 ударных смесях вместо ТНРС.

Получение:

1) Получение из пикрилхлорида*:

25кг пикрилхлорида добавили в отфильтрованный раствор 7 кг технического азида 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. Динитробензофуроксан 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 бензофуроксан отфильтровывают.

Бензофуроксан образуется с выходом в 95%, его отделяют из реакционной смеси и растворяют в 97% серной кислоте (1ч бензофуроксана 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. Динитробензофуроксан отделяют из реакционной смеси и поступают с ним как при получении из пикрилхлорида.

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

Калия 7-гидроксиламино-4,6-динитро-4,7-дигидробензофуроксанид. $C_6H_4N_5O_7K$

Физико-химические свойства:

Темно-красный кристаллич. порошок. Плохо раств. в воде и орг. Растворителях. Плотность 1.92 г/см^3. Не ядовит.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 165°С с разл. (при медленном нагревании). **t** всп 152°С. Чувствителен к удару (11 см. при грузе 2.5 кг. – 50%), трению, огню. К мех. воздействиям значит. менее чувствителен чем г.р.

Инициирующая способность:

Псевдоинициирующее ВВ.

Применение:

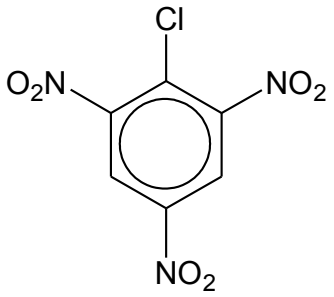
Предложен для использования в воспламенительных составах вместо ТНРС.

Получение:

2 г. 4,6-динитробензофуроксана добавили к р-ру 0.614г гидроксиламина хлорида в 100мл метанола при 50°С. Перемешивание продолжают еще 20 мин после растворения, затем р-р охладили до 40°С. 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,**

Физико-химические свойства:



Бесцв. крист., желтеющие на свету. Практически не растворим в воде (0.018г на 100г воды при 15°С, 0.346г на 100г воды при 100°С), очень хорошо растворим в ацетоне (212г на 100г при 17°С, 546.4г на 100г при 50°С). В горячей воде гидролизуется до пикриновой кислоты. Плотность 1.76 г/см^3. Токсичен. При попадании на кожу тринитро- и динитрохлорбензолов появляются дерматиты и ожоги.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 85°С.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 7200м/с при 1.74 г/см^3. Фугасность 300мл.

Применение:

В 1 мир. войну частично использовался в качестве ВВ (выделяющиеся при взрыве хлор и хлороводород вызывали раздражающее действие). Используется как сырье для производства нитросоединений ароматического ряда.

Получение:

1) Получение пикрилхлорида в одну стадию:

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

2) Получение пикрилхлорида из динитрохлорбензола:

1. В колбу с мешалкой, обратным холодильником и термометром помещают 10г 2,4-динитрохлорбензола и 60г 20% олеума, нагревают до полного растворения динитрохлорбензола и при 80°С приливают смесь 40г 20% олеума и 30 г конц. азотной кислоты. Затем смесь нагревают до 150°С, 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°С.
2. 100ч динитрохлорбензола растворили в 750ч 100%серной кислоты и к раствору прибавили 125ч 93% азотной кислоты. Смесь нагревали до 130°С 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.

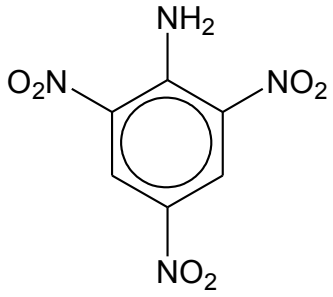
Получение 2,4-динитрохлорбензола (**t** пл. 53.4°C):

1. В нитрационную колбу заливают кислотную смесь состава 45% серной кислоты, 50% азотной кислоты и 5% воды и постепенно в течение часа приливают хлорбензол (40-50г). 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. 1ч. 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.

При обработке пикрилхлорида аммиаком может быть получен т.н.

Пикрамид или тринитроанилин

Физико-химические свойства:



Желтое или оранжево-красное кристаллическое вещество почти нерастворимое в воде, умеренно раств. в спирте, и эфире, хорошо – в ацетоне (212г на 100г ацетона при 17°C), толуоле, этилацетате, ледяной уксусной к-те и др. С некоторыми ВВ образует эвтектические смеси.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 188-189°C с разложением. **t** всп. ок 350°C.

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 4.14 МДж/кг. Плотность 1.762 г/см^3. Скорость детонации 7300 м/с при плотн. 1.72 г/см^3. Фугасность 296 мл. Объем продуктов взрыва 724 л/кг.

Применение:

Может применяться в боеприпасах, но обычно служит сырьем для пр-ва других ВВ.

Получение:

Получают обычно обработкой аммиаком тринитрохлорбензола, нитрованием ацетанилида или осторожным нитрованием нитроанилина нитрующей смесью в серной кислоте (можно исп. **KNO_3** в **H_2SO_4**).

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 2 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1962. B68.
2. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 96-97.
3. 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).
4. Патенты: US4529801, GB16692, GB190844

4.0 Индивидуальные бризантные ВВ

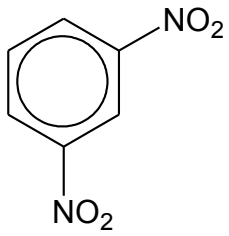
ВВ, хим. превращение которых протекает в форме детонации. Менее чувствительны к внешним воздействиям чем инициирующие. Их детонацию легче вызвать ударно-волновым воздействием чем от луча огня. Практически это осуществляется с помощью небольших масс первичных (инициирующих) ВВ, помещенных в капсюль-детонатор, 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 прострелe 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 капсюлях-детонаторах (вторичный заряд), промежуточных детонаторах и т.п.

4.1 Ароматические нитросоединения.

Органические соединения, содержащие нитрогруппы **-NO_2**, непосредственно присоединенные к бензольному кольцу. Сочетают широкую сырьевую базу, хорошие эксплуатационные качества, многие обладают хорошей термостойкостью. 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.

4.1.1 1,3-Динитробензол, m-динитробензол, ДНБ.

Физико-химические свойства:



Бесцветное кристаллическое вещество почти не растворимое в воде (0.052 г на 100 г воды при 20°С, 0.317 г на 100 г воды при 100°С), растворимое в 96%спирте (2.37г на 100 г при 15°С, 11.49г на 100 г при 50°С), 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. Плотность 1.567 г/см^3. Плотность литого 1.48-1.5 г/см^3. Со многими ВВ образует эвтектические литьевые смеси, напр. 82% ДНБ, 7% гексоген, 9% тринитроксилол - **t** пл. 80.5°С или 47.5% ДНБ, 52.5% ТЭН - **t** пл. 65.5°С.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Чувствителен к огню (загорается), но термоустойчив в жидком состоянии: **t** пл. 91°С, **t** кип. 302°С. Менее восприимчив к удару и детонации чем тротил. Насыпной ДНБ детонирует от капсюля-детонатора с 1.5г гремучей ртути, прессованный до 1.44 г/см^3 не детонирует даже от 3г.

Энергетические характеристики:

Мощность на 13% меньше чем у тротила. Теплота образования -21.1ккал/кг. Энтальпия образования -38.7ккал/кг. Теплота взрыва 3.43 МДж/кг, скорость детонации 6100 м/с (литой). 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. Работоспособность в баллистической мортире 90% от тротила

Применение:

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) для снаряжения мин с чугунным корпусом. Более дешевый заменитель тротила, но в настоящее время самостоятельного значения практически не имеет из-за токсичности. Значение ДНБ возрастает лишь в случае крупномасштабной войны.

Применялся в нитроцеллюлозных порохах, в смесях с другими ВВ, иногда в чистом виде для заливки снарядов (необходим мощный детонатор).

Получение:

Получают одно- или двухстадийным нитрованием бензола нитрующей смесью. При температуре нитрования 0-5°С примесь изомеров 3-5%, тогда как при ~125°С 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 **C_6H_6** при постоянном помешивании. Через 5 мин. смесь выливают в стакан с водой (Выход » 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 » 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.

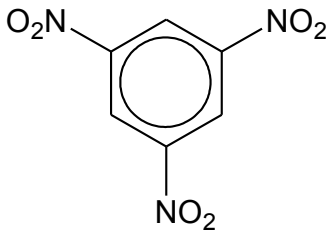
В нитрационную колбу помещают кислотную смесь и к ней при 40-50°С в течение 20-30мин приливают бензол. Затем в течение получаса реакционную смесь нагревают до 60°С и выдерживают час при этой температуре. Охлажденную массу вливают в делительную воронку, верхний слой нитробензола отделяют. Полученный нитробензол (плотн. 1.2 г/см^3) смешивают с 98% серной кислотой (1:1) и к полученной смеси при 40°С 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°С. Затем реакционную смесь нагревают в течение получаса до 95°С, 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 – Piccatiny 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

4.1.2 1,3,5-Тринитробензол, ТНБ

Физико-химические свойства:



Бесцветное кристаллическое вещество почти нерастворимое в воде (0.03% при 15°С, 0.5% при 100°С), растворимое в ацетоне (59.1г на 100г ацетона при 17°С. 160.7г на 100г при 50°С), пиридине, этилацетате, толуоле, бензоле (6.18г на 100г бензола при 17°С, 25.7г на 100г при 50°С), конц. азотной и серной кислотах, плохо раств. в спирте. С Na_2SO_3 образует ярко-красное соединение, разлагаемое кислотами обратно до ТНБ. С щелочами в ацетоне или спирте образует ярко-красные комплексы хиноидной структуры с очень низкой **t** всп и высокой чувствительностью к удару. Токсичен. Более химически стабилен чем тротил. Плотность 1.688 г/см^3. Прессованием можно достигнуть плотности 1.65 г/см^3. С некоторыми ВВ образует литьевые эвтектические смеси.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. ок. 122°С, **t** кип. 315°С, термостойкость: потеря 2% массы за 6ч. при 280°С (в жидком состоянии). **t** всп. 550°С (5 сек). Чувств. к удару 71 см для 2 кг груза (тротил = 98см, пикриновая кислота -64см). По другим данным для h=25 см и грузе 10 кг 24% (Тротил 4-8%, пикриновая кислота – 25%, гексоген -80%) и 100см для 2.5кг груза при 50% вероятности (в этих условиях тротил 160см, пикриновая кислота 87см). Предельный заряд гремучей ртути для ТНБ при 1.65 г/см^3 2г, для литого – 3г.

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 4.45 МДж/кг (по др. данным 4.62 МДж/кг, 850ккал/кг при 0.74г/см^3, 1100ккал/кг при 1.66г/см^3), 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^3 (заряд диаметром 20мм в бумажной оболочке). Объем продуктов взрыва 711 л/кг. Фугасность – 330 мл. Работоспособность в баллистической мортире 105-117% от тротила. 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).

Применение:

Впервые был получен Хеппом (Hepp) 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 широкого применения в настоящее время не имеет.

Получение:

В пром-ти ТНБ получают окислением тротила хромовой смесью (дихромат калия + серная кислота) при 40°С или окислением тротила 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: $C_6H_2(NO_2)_3Cl + Cu + H_2O \rightarrow C_6H_3(NO_2)_3 + CuCl + CuO$.

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°С и 90-100атм (требуется специальная аппаратура).

Недавно был разработан новый способ получения ТНБ в 2 стадии. На первой стадии конденсируют тригидроксибензол (флороглюцин) с гидроксиламином, получая триоксим с выходом 95%, на второй стадии триоксим окисляют раствором азотной кислоты в дихлорметане. Выход ТНБ достигает 75%.

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°С, стакан ставят в водяную баню с холодной водой. Дихромат добавляют с таким расчетом, чтобы температура смеси была на уровне 45-55°С. Обычно на это требуется от 1 до 2 ч. После окончания добавления вязкую массу перемешивают в течение 2 часов при 45-55°С. 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°С. 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°С в течение 6 часов. Выход 65-70%.

Литература:

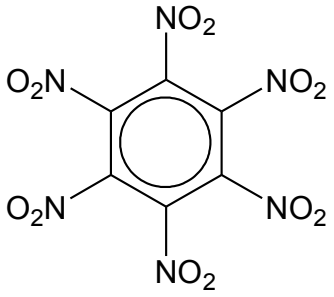
1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 1 – Pergamon Press. Oxford. 1964- P. 248-256.
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 2,9 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1962,1980. B48-B50, T375-T379.
3. Rudolf Meyer «Explosives», 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. Орлова Е.Ю. и др.
6. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 87.

4.1.3 Гексанитробензол.

Физико-химические свойства:

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 тринитрофлороглюцин $C_6(OH)_3(NO_2)_3$ (желтеет). Реагирует с аммиаком с образованием триаминотринитробензола (ТАТБ). Несовместим с аммониевыми солями, например с аммиачной селитрой. Плотность 2.01 г/см^3.



Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 246 - 265°C (В зависимости от способа очистки), при 200°C возгоняется в вакууме без разложения. Чувств. к удару 11 см для 2 кг груза (тротил = 98см, пикриновая кислота -64см, тетрил – 26см). По другим данным 12см (ТЭН — 12см, гексоген -24см, тротил — 160см).

Энергетические характеристики:

Одно из самых мощных бризантных ВВ. Теплота взрыва 6.99 МДж/кг. Скорость детонации 9450 м/с при плотн. 1.9 г/см^3. Давление на фронте дет. волны 40.6 ГПа. Метательная способность по октогену 105.5% (торцевое метание).

Применение:

Может применяться с добавками – флегматизаторами в смесевых ВВ. Практическому применению мешает плохая гидролитическая стойкость и дороговизна пр-ва. Имеются не слишком достоверные сведения, что промышленно производился в Китае. С учетом того, что вещество CL-20 превосходит ГНБ по большинству параметров, можно считать, что практический интерес к гексанитробензолу на данный момент полностью утрачен.

Получение:

Описан способ получения, использовавшийся в Германии во время 2-ой мировой войны; он основан на восстановлении нитрогрупп тринитробензола (напр. сероводородом) до **–NHOH,** нитрованием конц. HNO_3 до $C_6(NHOH)_3(NO_2)_3$ 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 азида 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 HNO_3/H_2SO_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 перекристаллизацией 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 метиленхлоридом, который потом сушат безводным сульфатом магния. После испарения метиленхлорида получают пентанитроанилин с 62.4% выходом.

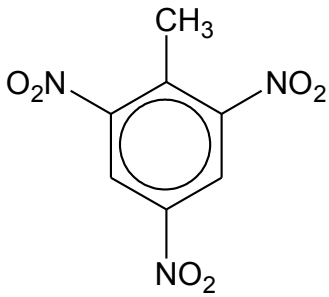
* - по другим данным перемешивать нельзя, т.к. это приводит к формированию агломератов промежуточных продуктов, обладающих склонностью к самовоспламенению.

Литература:

1. T. 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. Патенты: US4248798, US4262148.

4.1.4 2,4,6- Тринитротолуол, тол, тротил, ТНТ.

Физико-химические свойства:



Бесцветное кристаллическое вещество, желтеющее на свету. Твердость по Моосу 1.2. Технический имеет светло- или темно-желтый цвет и плавится при 76-77.5°C, его применяют для изготовления промышленных ВВ. Тротил, предназначенный для военного применения должен иметь температуру плавления не менее 80.2°C. 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), дихлорэтане, пиридине, бензоле, толуоле, **HNO_3**, хуже - в 95% спирте (1.23г на 100г при 20°C, 19.5г на 100г при 75°C), в конц. **H_2SO_4**. Токсичен, зарегистрированы многочисленные случаи отравления на производстве. ПДК в Чехии 1.5мг/м^3, в США — 0.5мг/м^3. При частом контакте поражается печень и кроветворные органы. Плотность 1.663 г/см^3, 1.467 г/см^3 при 82°C (Плотность переплавленного 1.54 – 1.6 г/см^3). 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.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Выше 50°C становится полупластичным. t пл. чистого продукта 80.9°C. t начала разл. 160°C, t нтр. 250°C. t всп. 290°C, проявляет термостойкость до 215°C. Чувствителен к огню, легко загорается, горит спокойно, ярким коптящим пламенем. При сжигании больших количеств может детонировать. Малочувствителен 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 азида свинца. Литой тротил менее восприимчив к детонации чем прессованный, не детонирует от детонатора №8, поэтому для его подрыва используют промежуточные детонаторы.

Табл. 19 Критический диаметр и время реакции для тротила.

Тротил	Плотн. г/см^3	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).

Энергетические характеристики:

Теплота образования -17.8 ккал/моль, энтальпия образования -70.6ккал/кг. Теплота взрыва 4.19 МДж/кг (860ккал/кг при 1.0г/см^3, 1030ккал/кг при 1.6г/см^3). Скорость детонации до 6950-7000 м/с при 1.64 г/см^3. (при 1.60 г/см^3 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^3 (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). Объем продуктов взрыва 730 л/кг. Метательная способность по октогену 76% (плотн. 1.569 г/см^3, торцевое метание). Фугасность 285мл (гексоген 490мл). При добавлении 5-10% серы сила взрыва и детонац. способность увеличивается, а **t** всп уменьшается.

Применение:

Впервые был получен в 1863г Вильбрандом (Wilbrand), в 1891г началось промышленное производство в Германии. С 1902г начал заменять пикриновую кислоту в германской и американской армиях, а в 1 мировую войну уже использовался всеми воюющими сторонами, хотя применение несколько сдерживалось с одной стороны большими накопленными запасами пикриновой кислоты, с другой стороны некоторым дефицитом толуола, получаемого в качестве побочного продукта из каменоугольной смолы. Непрерывная технология производства была освоена в 1918г. В России промышленное производство тротила началось в 1909г на Охтинском заводе по немецкой технологии, непрерывный процесс был внедрен в 1936г. 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 в результате развития нефтехимической промышленности. Тринитротолуол выпускается порошкообразный, чешуйчатый, гранулированный, прессованный и плавленый. Применяется в чистом виде и в смесях с аммиачной селитрой (См. также "аммониты"), гексогеном, динитронафталином, ТЭНом, гексилом, 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. Тротил-сырец и динитротолуол (обычно смесь разл. модификаций или тротиловое масло) используют для изготовления взрывчатых смесей, напр. аммонитов, очищенный от примесей динитротолуол - как пластификатор бездымного пороха. В России очень широко потребляется промышленностью так, в послевоенные годы, на снаряжение боеприпасов уходило менее 10% производимого тротила. В 90-х годах с окончанием холодной войны производство тротила стремительно сокращалось во многих странах. Армия же использовала тротил из резервов. С истощением старых запасов, полного восстановления производства так и не произошло, поэтому в настоящее время наблюдается дефицит тротила на мировом рынке и значительное повышение его цены, что заставило производителей ВВ искать альтернативу этому ВВ. Например в США литьевые смеси на базе тротила начали заменять более дешевыми композициями на основе динитроанизола.

Получение:

В лаборатории тротил получают трехстадийным нитрованием толуола $\mathbf{C_6H_5CH_3}$ нитрующей смесью, в пром-ти - непрерывным противоточным нитрованием. От несимметричных изомеров, динитропроизводных, следов тетранитрометана ТНТ очищают обработкой водным раствором сульфита натрия $\mathbf{Na_2SO_3}$ 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. При медленном охлаждении расплава тринитротолуола – сырца, формируются крупные кристаллы достаточно чистого тротила, а тротиловое масло остается на поверхности кристаллов, что тоже используется для очистки. Тротиловое масло можно отделить выдержкой продукта при 60°С 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 мононитротолуола). 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°С, время слива 30мин. Затем в течение 30 мин температуру повышают до 50°С, выдерживают при этой температуре и перемешивании еще полчаса. Смесь охлаждают и отделяют верхний слой мононитротолуола. Выход 95-97%.

Мононитротолуол, 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°С и при перемешивании приливают мононитротолуол таким образом, чтобы температура к концу смешения достигла 75°С. Время слива 45мин. Т.к. теплоты реакции недостаточно для указанного повышения температуры, одновременно осторожно нагревают водяную баню. После окончания слива мононитротолуола реакционную массу в течение получаса нагревают до 95°С, 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°С и выдерживают при перемешивании до тех пор, пока температура смеси не начнет падать. Затем реакционную смесь в течение часа нагревают до 110°С и дают часовую выдержку. По окончании, смесь охлаждают до 80°С 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°С 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. На третьей стадии, при образовании ТНТ из ДНТ на скорость реакции перемешивание влияет мало.

Очистка: Тротил полученный в результате нитрования содержит примеси в кол-ве более 5% (несимметричные 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°С и при перемешивании выдерживают до полного растворения. Затем дают массе в течение получаса охладиться до 23-30°С. Кристаллы отфильтровывают, 2 раза промывают 63% азотной кислотой и холодной водой до нейтральной реакции на лакмус.

Очистка расплавленного тротила сульфитом натрия Na_2SO_3: В колбу помещают тротил (отмытый от кислот) и воду в соотношении 1:2 по весу, нагревают до 78-79°С 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°С. Тротил отделяют от маточника, помещают снова в воронку и промывают при интенсивном перемешивании 3-мя порциями воды с температурой 79-80°С, 80-85°С и 85-90°С. 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°С, 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°С и выдерживают при этой температуре и постоянном помешивании 2 часа. Подогревают еще до 80°С 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.

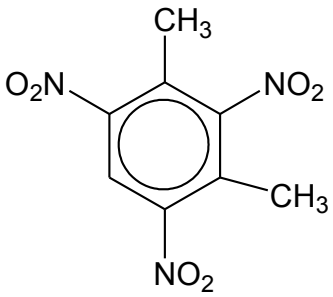
3) Получение тринитротолуола без использования серной кислоты: 920г толуола, смешивают с 2700г 99% азотной кислоты и 3000г бензина, смесь помещают в колбу с обратным холодильником, полость холодильника заполнена снизу кусочками битого стекла, а сверху безводным сульфатом натрия. Смесь нагревают до 80°С (не допуская перегрева выше 85°С). 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.
9. Взрывчатые вещества, пиротехника, средства инициирования в послевоенный период. Научное издание. Издательство «Гуманистика», М-СПб, 2001.

4.1.5 2,4,6- Тринитроксилол, ксилил, ксилит, TNX

Физико-химические свойства:



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, **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. Плотность 1.604 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

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 ксилила 0.62г, тогда как для тротила 0.38г. При нагревании до 100°С начинает возгоняться и при 150-170°С может быть очищен сублимацией. **t** пл. ок. 182°С, **t** всп. 330°С.

Энергетические характеристики:

Теплота образования -82.1кДж/кг, энтальпия образования -101.7кДж/кг. Теплота взрыва 4.06 МДж/кг, по др. данным 3.66 МДж/кг., скорость детонации 6600 м/с при плотн. 1.51 г/см^3, 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.

Применение:

Впервые был получен в 1860г (Bussenlus, Eisenstuck), чистый образец был получен в 1867г. Использовался в 1 и 2 мир. войнах в США, Францией и особенно Россией/СССР, вместе с тротилом для снаряжения боеприпасов, для производства промышленных ВВ типа аммонитов. Небольшие добавки

ксилила придают литому тротилу мелкокристаллическую структуру, что делает его более восприимчивым к первичным средствам инициирования. Тротил с порядка 5% ксилила назывался "сплав Л", имеет плотность 1.54-1.56 г/см^3 и температуру затвердевания 74°С, использовался для снаряжения противотанковых мин и взрывных работ во время 2 мир. войны. В настоящее время ксилил имеет второстепенное значение, но в военное время может частично заменять тротил.

Получение:

Ксилил получают двухстадийным нитрованием мета - ксилола **$C_6H_4(CH_3)_2$** (нитруется значительно легче толуола). Во время 1 мир. войны проф. Солониной 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. Применялось 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°С постепенно приливают мета-ксилол. По окончании слива делают выдержку в 1 час при 105°С. Ксилил отжимают от отработанной кислоты на ваккум-воронке и промывают водой. Полученный продукт имеет **t** затвердевания ок. 163-165°С 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°С ксилолу в течение 1.5 часов при перемешивании приливают кислотную смесь таким образом, чтобы температура к концу слива поднялась до 40°С. Затем реакционную смесь в течение часа нагревают до 95°С и выдерживают 1 час. Охлажденную до 50°С массу выливают в делительную воронку, и отделяют динитроксилол (Т пл. ок. 32°С). Выход около 85%.

Динитроксилол, полученный на первой стадии помещают в нитрационную колбу, нагревают до 60°С 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°С. Затем в течение часа смесь нагревают до 110°С, выдерживают полчаса, поднимают температуру до 120°С 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°С) и в конце еще один раз с холодной.

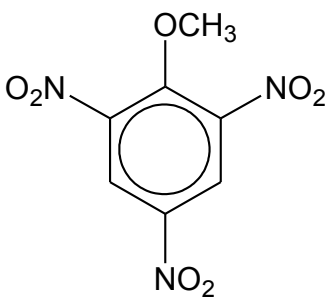
Очистка тринитроксилола: в колбу помещают 1 часть тринитроксилола, 1 часть ксилола и 3 ч. воды. Перемешивают при комнатной температуре 20-30 мин. Отфильтровывают кристаллы и промывают холодной водой. Сушат. Тринитроксилол из маточного раствора отделяют, отгоняя ксилол с паром. Выход около 80%.

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 – Piccatiny 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

4.1.6 2,4,6-Тринитроанизол, тринол, нитролит, метилпикрат

Физико-химические свойства:



Желтое кристаллическое вещество почти нерастворимое в воде (при 15°С – 0.02 г /100 г воды, при 50°С – 0.137 г /100 г воды), растворимое в 96% спирте (2.31г на 100г при 15°С, 17.8г на 100г при 50°С), метаноле (5.24г на 100г при 15°С, 27.65г на 100г при 50°С), 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.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. Плотность 1.708 г/см^3. Плотность литого 1.4 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. ок. 68°C, однако в плавленом виде недостаточно прочен и легко крошится. **t** кип. ок. 165°C с разл. **t** всп. ок. 285°C. Чувствительность к удару - 192см, (тротил – 160см, пикриновая кислота — 87см).

Энергетические характеристики:

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^3, Объем продуктов взрыва ок 740, по др. данным 675 л/кг. Фугасность 295-315 мл. Работоспособность в баллистической мортире 106-108% от тротила. Бризантность по Касту (обжатие медных столбиков). ТНА – 3.6мм, тротил - 3.6мм, тринитрофенол – 4.1мм, тетрил -4.2мм. Песочная проба – 43г песка (тротил -43г).

Применение:

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

Использовался во время 1 и 2 мировой войны немцами и японцами как литьевая основа в смесях с аммиачной селитрой, гексилом, тротилом, ТНФ и т.п., (редко – в чистом виде) для снаряжения мин, ручных гранат, авиабомб, торпед. Напр. смесь 50% ТНА, 35% **NH_4NO_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.

Получение:

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 1-2часов. Затем осадок фильтруют, к фильтрату добавляют воду и конц. соляную кислоту. Известен метод получения тринитроанизола прямым действием на анизол нитрующей смесью состава 37% **HNO_3** плотностью 1.52 г/см^3 и 63% **H_2SO_4** плотностью 1.84 г/см^3 при -5-0°C, затем температуру осторожно поднимают до 65-70°C и выдерживают 20мин. 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 находит применение 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: HNO3 - 17%, H2SO4 - 77%, H2O - 6%. Смесь приготовляется 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/см3) 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 получаются гранулы тринитроанизола, которые отделяют от воды на фильтре.

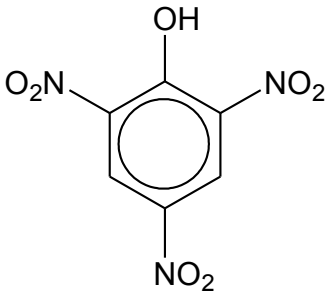
Литература:

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

4.1.7 2,4,6-Тринитрофенол, пикриновая кислота, мелинит, лиддит, шимоза, ТНФ

Физико-химические свойства:



Светло-желтое кристаллическое вещество горького вкуса, плохо растворимое в воде (при 20°С – 1.1 г /100 г воды, при 100°С – 6.75 г / 100 г воды), растворимое в ацетоне (при 25°С – 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°С, 24.02г /100 г при 80°С), 80% спирте (при 25°С – 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. Очень устойчив на свету. При поджигании горит медленно коптящим пламенем, при соприкосновении горящей пов-ти с металлами, известью и т.п. происходит детонация всей массы. Плотность монокристаллического ТНФ - 1.813 г/см^3, литого 1.61-1.67 г/см^3. При 124°С плотность жидкой пикриновой кислоты - 1.58 г/см^3. С многими веществами образует кристаллические комплексы с четкой температурой плавления, что широко используется в аналитической химии. Несовместима с нитроцеллюлозой, нитроглицерином и аммиачной селитрой из-за сильных кислотных свойств. Ядовита. По токсичности превосходит тротил, ксилил и т.п., но уступает динитробензолу. С металлами, их щелочами и аммиаком образует взрывчатые соли ярко – желтого или красного цвета – пикраты, большинство – кристаллогидраты, теряющие воду при длительной сушке при 100°С. Пикраты являются несколько менее мощными ВВ чем тротил или пикриновая кислота. Плотность 1.7 – 2.8 г/см^3, 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.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Довольно стоек к нагреванию. **t** пл. 122.5°С. Начинает заметно разлагаться при 160°С**. t** всп. ок. 300°С. 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.

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 4.40 МДж/кг (830ккал/кг при 0.9г/см^3, 1010ккал/кг при 1.7г/см^3). Теплота образования -51.7 ккал/моль, энтальпия образования -259.3ккал/кг. Скорость детонации 7350 м/с и 7480 м/с при плотн. 1.6 г/см^3 и 1.77 г/см^3 соответственно. 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. Работоспособность в баллистической мортире 106-112% от тротила.

Применение:

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. С 1886г она начала использоваться во Франции для заливки снарядов под названием «мелинит» и с 1888г в Англии под названием «Лиддит» (хотя производство началось еще в 1874г). В России производство началось в 1894г, однако в связи с неудачными испытаниями снаряженных мелинитом снарядов идея ее использования была надолго отклонена и в армию она практически не поступала вплоть до окончания русско-японской войны из-за больших накопленных запасов пироксилина и опасности непосредственного контакта пикриновой кислоты с металлом корпуса боеприпаса. Опасность такого контакта была обнаружена русскими учеными достаточно поздно. Эти причины привели к ряду неудач русского флота в морских сражениях с флотом Японии, уже широко применявшим снаряды, начиненные плавленой ТНФ (шимозой). Более того, в русских боеприпасах, которые все-таки

поступали в армию, пикриновая кислота использовалась в прессованном виде, что отражалось на пониженной эффективности таких боеприпасов.

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 тринитрокрезолом – "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% мононитронафталина (Тримонит) использовалась англичанами для заливки снарядов и бомб вместо тротила. Мелинитовые шашки часто использовались для проведения инженерных взрывных работ в СССР во время 2-ой мировой войны и даже после. 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.

Получение:

Современный промышленный процесс производства 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°С, через час выдержки охлаждают до 50°С, 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°С. После того как ТНФ сформируется, смесь выливают в стакан с водой, охлаждают до 0°С, 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°С добавляют 5ч 98% серной кислоты. Смесь осторожно нагревают до 80-100°С и выдерживают при этой температуре 4 часа. (При температуре 125-130°С сульфирование занимает 2 часа). Затем смесь, содержащую дисульфофенол охлаждают.
   В нитратор заливают 141кг 44% азотной кислоты (плотн. 1.28г/см^3) и добавляют 91кг нитрата натрия. Потом в течение 85-90мин при перемешивании добавляют 172кг смеси, содержащей дисульфофенол. Дисульфофенол разделен на 7 частей и каждую часть добавляют в равные промежутки времени с повышением температуры: 1-ая – при 26-30°С, 2-ая – при 62-70°С, 3-ья – при 88-89°С, 4-ая – при 96-97°С, 5-ая – при 106-107°С, 6-ая – при 111-113°С, 7-ая – при 113-115°С. Затем делают выдержку 15-10мин при 115°С. Тринитрофенол отделяют и промывают холодной дистиллированной водой несколько раз.
3. **Получение в лаборатории с использованием 20% олеума:**
   К 94 ч. фенола при 40°С при помешивании медленно прибавляют 400 частей 20% олеума. Слив производят в течение часа, температуру медленно повышают до 100°С и выдерживают час. Смесь охлаждают до 50°С, и не давая подняться температуре разбавляют ее 200ч. 95% серной кислоты. При температуре ниже 50°С в течение получаса приливают 80ч 80% азотной кислоты (плотн. 1.46г/см^3) к концу слива повышая температуру до 60°С, затем в течение получаса при 60-80°С еще 80 частей и в конце также в течение получаса 100ч кислоты при температуре выше 80-100°С. Вместо 80% азотной кислоты можно использовать меланж. По окончании слива азотной кислоты нитромассу перемешивают 1 час при 100°С, 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°С. 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 пром-ти)**
   В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают 90г 7% р-ра гидроксида натрия. Нагревают до 70°С и при интенсивном помешивании в течение 30мин присыпают 15г 2,4-динитрохлорбензола. Температуру поднимают до 95-100°С. После получасовой выдержки температуру понижают до 40-50°С, 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°С 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°С 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°С в течение 30мин приливают из капельной воронки 10г бензола. Смесь выдерживают 2.5часа при 50°С, 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 реакционную смесь выливают в горячую воду. По охлаждении 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 и вспениванием смеси.

*** -** Фенол **C_6H_5(OH)** – бесцветные кристаллы с характерным запахом. Растворим в спирте, ацетоне, хлороформе, ограниченно в воде. **t** пл. 41°С, **t** кип. 181°С. Токсичен. На коже вызывает ожоги.

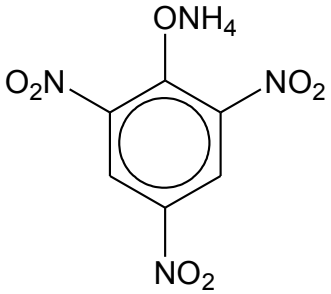
****** - (может быть получена гидролизом ацетилсалициловой кислоты - аспирина или упариванием т.н. салицилового спирта, а также обработкой кислотами салицилата натрия).

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

4.1.8 Пикрат аммония (explosive D, Dunnite)

Физико-химические свойства:



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°С красная форма переходит в желтую. Растворим в воде (при 20°С – 1.1 г /100 г воды, при 100°С – 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. Плотность 1.717 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Начинает разлагаться при 220°С с выделением аммиака. При поджигании медленно горит выделяя плотный черный дым. t пл. 265 - 270°С, t всп. ок 320°С. Чувствительность к удару (12tool 2.5кг) Н50= 136см, тротил – 148см. Менее восприимчив к детонации чем тротил. Мин. инициирующий заряд гремучей ртути для детонации 0.4г пикрата аммония 0.85г (тротил в этих условиях 0.26г).

Табл. 20 Чувствительность некоторых пикратов к удару

Пикрат	**t** всп°С	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.

Энергетические характеристики:

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^3. Объем продуктов взрыва 680 л/кг. Фугасность ок 330 мл (по другим данным 280 мл). Работоспособность в баллистической мортире 98-99% от тротила. 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.

Применение:

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 конце 19В – начале 20В. В чистом виде и в смеси с тротилом (Пикратол) для снаряжения боеприпасов (гл. обр. авиабомб, бронебойных снарядов и боеголовок ракет), изготовления смесевого ракетного топлива. Во время 1-ой и 2-ой мир. войн использовался гл. обр. американцами как ВВ для бронебойных снарядов. В настоящее время находит ограниченное применение в качестве компонента некоторых смесевых ракетных топлив.

Получение:

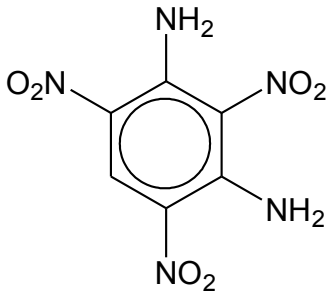
Получают насыщением водного раствора тринитрофенола аммиаком.

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. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 360,363.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 554.

4.1.9 1,3-Диамино-2,4,6-тринитробензол, тринитрофенилендиамин, DATB, ДАТБ.

Физико-химические свойства:



Желтое кристаллическое вещество почти нерастворимое в воде, бензоле, спирте, раств. в уксусном ангидриде и нитробензоле, в ДМСО (2.2% при 25°С, 8.8% при 60°С, 19% при 98°С), в ДМФА (2.5% при 25°С, 5.2% при 60°С, 14% при 98°С) слегка растворим в ледяной уксусной кислоте. С ароматическими углеводородами, ароматическими аминами и хинолином образует комплексы с переносом заряда. Плотность 1.837 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 289°С с разложением по другим данным **t** пл. 286-301°С с разложением. Выше 216°С переходит в кристаллическую форму с меньшей плотностью (1.815 г/см^3), что во многих случаях может ограничить температуру применения. **t** всп. ок. 340°С. Стабильность в вакууме – менее 0.03 куб. см газа за 48ч при 120°С навеска 1г.

Малочувствителен к механическим и тепловым воздействиям (меньше чем тротил). Чувствительность к удару 243см (гексоген 25см, тротил - 160см). Критический диаметр составляет 6 мм для плотности 1.78-1.8 г/см^3.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 7520 м/с при плотн. 1.79 г/см^3. Давление на фронте дет волны 25.9ГПа. Теплота взрыва (эксперимент, вода - пар) 3.81 МДж/кг (680ккал/кг при 0.57г/см^3, 930ккал/кг при 1.5г/см^3). Теплота образования -23.4 ккал/моль. Бризантность по Гессу 16-17 мм, Plate Dent Test 120% от тротила.

Применение:

Впервые получен в 1884г (Noelting & Collin), интерес как к термостойкому ВВ был проявлен в США после 2 мир. войны. Применялся как флегматизатор октогена в термостойких ВВ, термостойкое ВВ для буровзрывных работ, ВВ для снаряжения боеголовок высокоскоростных ракет (в смеси с полимерами) например в ракетах воздух-воздух «Sparrow», в настоящее время в США по-видимому не производится. По взрывчатым свойствам и применению аналогичен триаминотринитробензолу, но менее термостоек. Используется также для взрывных работ в высокотемпературной среде, в качестве баллистического модификатора некоторых порохов и в космической технике.

Получение:

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°С и перемешивании к полученной суспензии приливают 4г пиридина (пиридин и хлорокись фосфора должны быть свежеперегнанными). Реакционную массу нагревают на водяной бане до 95°С 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°С на паровой бане и выдержали при этой температуре 30мин. Раствор сначала становится зеленым а потом формируется серый осадок. Затем температуру понижают до 5-10°С 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°С. 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°С 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°С). 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°С, 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-анизидина или тринитро –m-фенетидина в лаборатории:** 10 г тонко измельченного тринитро-m-анизидина или тринитро –m-фенетидина 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°С, 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 м-нитроанилина, так, чтобы к концу смешения температура в колбе была около 50°С. 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°С. По окончании слива образовавшуюся суспензию перемешивают 1.5 часа при 55°С, затем охлаждают, 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°С. 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°С 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°С. Затем содержимое колбы охлаждают. Осадок ДАТБ отфильтровывают, промывают метанолом и сушат. Выход в пересчете на тетранитроанилин около 70%.

***-Тетранитроанилин**:

Физико-химические свойства:

Бесцветное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде, теплой водой гидролизуется до тринитроаминофенола. Растворим в ацетоне (7.5г на 100г растворителя при 25°С, 15г при 56°С) нитробензоле, нитроксилоле, плохо растворим в метаноле, толуоле и бензоле. Реагирует с воспламенением с аминами. Плотность 1.867 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 217°С. **t** всп. 232°С. По чувствительности к удару аналогичен тетрилу.

Энергетические характеристики:

Объем продуктов взрыва (вода - жидкость) 827л/кг. Фугасность 430мл. Баллистический маятник: 1056 (тетрил 951, тротил 719).

Применение:

Предлагался как альтернатива тетрилу, однако из-за плохой гидролитической стойкости и большого расхода кислот при получении широкого применения не нашел. Использовался в небольших количествах во время 2мир. войны

Получение:

Может быть получен смешением м-нитроанилина со смесью нитрата калия и конц. серной кислоты (1:3:36) при 70°С. После смешения компонентов массу выдерживают при 100°С. По окончании реакции смесь охлаждают до 20°С и продукт отфильтровывают. Выход 70%.

Литература:

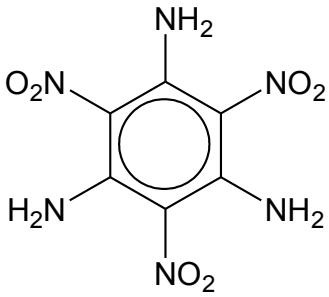
1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1972. D1130-D1131.
2. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, 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. Патенты: US5569783, US5633406, US3394183.

4.1.10 1,3,5-Триамино-2,4,6-тринитробензол, ТАТБ, ТАТВ

Физико-химические свойства:

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. Плотность 1.93 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:



Обладает очень хорошей термостойкостью в пределах 260 - 290°C. При нагревании до 320°C разлагается в твердом состоянии (хорошо очищенный плавится при 350°C и имеет **t** всп. ок. 370°C). 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 азида свинца. Чувств. к удару более 300 см для груза 2.5 кг (для DATB ок 250 см, гексоген – 25см). Крит. диаметр детонации 6.35 мм для 1.7 г/см^3 (по другим данным крит. диаметр 1.3см).

Энергетические характеристики:

По взрывчатым характеристикам несколько превосходит тротил. 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^3) Давление на фронте дет. волны 27.7 ГПа при 1.87 г/см^3. При 1.90 г/см^3 давление на фронте детонационной волны 31.5ГПа, Скорость детонации 7860 м/с. 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^3).

Применение:

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 PBX-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^3. Крит диаметр ок. 10мм. Композиция PBX-X-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^3. 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.

Получение:

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: $\mathbf{C_6H_2(NH_2)Cl_3}$ (окисление персульфатом аммония) => $\mathbf{C_6H_2(NO)Cl_3}$ => $\mathbf{C_6(NO_2)_3Cl_3}$ => 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 17частей нитрата натрия, поддерживая охлаждением температуру 60-70°C. После окончания добавления нитрата смесь нагрели до

100°C. К смеси добавили 5.5 частей трихлорбензола, 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 флороглюцина. 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 тринитрофлороглюцина 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%.

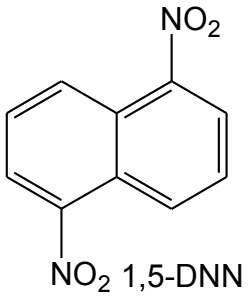
Раствор 2г 1,3,5-триметокситринитробензола в 50мл метанола (или толуола) охлаждают до -10°С и через раствор при перемешивании в течение 1.5ч барботируют аммиак. Затем смесь перемешивают еще 1.5ч и удаляют избыток аммиака. Выход 98% ТАТБ.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 9 – Piccatiny 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. 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)
6. Патенты: US4032377, US4997987, US5569783, US5633406, RU2315749

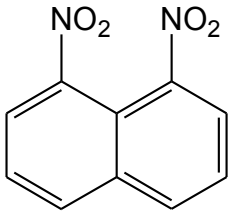
4.1.11 Динитронафталин, ДНН, DNN

Физико-химические свойства:



1,5-DNN

Существует в 2-х устойчивых формах: α - форма (1,5-динитронафталин **t** пл. 217.5°С) и β - форма (1,8-динитронафталин **t** пл. 173.5°С), 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°С, 50°С соответственно для α и β 0.465г, 1.556г и 7.008г и 19.163г. В пиридине при 16°С, 50°С соответственно для a и b 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. Легко прессуется. Плотность ок.1.5 г/см^3.



1,8-DNN

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 150 - 169°С для технич. смеси изомеров, **t** всп. 300 — 310°С. Малочувствителен к механическим воздействиям. Плохо восприимчив к детонации.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 1150 м/с при плотн. 1.0 г/см^3. Бризантность по Гессу 3-4 мм (при 0.9 г/см^3). Теплота взрыва 3.05 МДж/кг (вода-жидкость). Фугасность ок. 100 мл. Объем продуктов взрыва 488л/кг.

Применение:

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 французами 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. Использование сплавов с тротилом в осколочных боеприпасах с чугунным корпусом ставило задачу понизить дробящее действие тротила, иначе образовывалось слишком много мелких осколков, обладающих недостаточной энергией для поражения цели. Также ДНН применялся в сплавах с пикриновой кислотой: например «русский сплав», состоящий из 48.5% ДНН и 51.5% пикриновой кислоты и, «французский сплав», состоящий из 20% ДНН и 80% пикриновой кислоты использовались для заливки снарядов вместо тротила.

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 литьевых смесях на основе тротила. В виде сплава с 88-90% пикриновой кислоты (Тримонит, **t** пл. 90°С, скорость детонации 7020м/с при 1.6 г/см^3) 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°С), по мощности аналогичен тротилу, рассматривался как термостойкое ВВ, однако нигде не производился из-за большого расхода кислот при нитровании и малого выхода.

Получение:

Динитронафталин получают нитрованием нафталина нитрующей смесью.

1. **Получение ДНН в лаборатории в 1 стадию:** Осторожно при постоянном охлаждении смешивают 20 мл. концентрированной азотной кислоты и 20 мл. концентрированной серной кислоты, осторожно добавляют 10 г. хорошо измельченного нафталина*. Смесь нагревают в водяной бане при постоянном помешивании (**t** ок 80°С); 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°С. Количество нитросмеси берут с расчетом что необходим 10-15% избыток азотной кислоты в пересчете на мононитронафталин (**t** пл. 51°С). По окончании добавления нафталина температуру поднимают до 60°С 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°С, затем подогревают до 70°С 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).

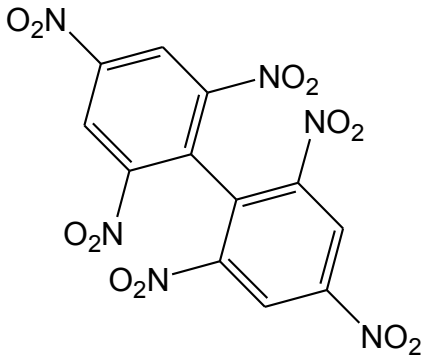
*** -** Нафталин - бесцветные кристаллы с характерным запахом. **t** пл. 80.3°С, плотн. 1.52 г/см^3 при 15°С Летуч и легко возгоняется, нерастворим в воде, растворим в бензоле, эфире, горячем спирте.

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 – Piccatiny 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

4.1.12 Гексанитродифенил, гексанитробифенил

Физико-химические свойства:



Светло-желтые кристаллы. Почти нерастворим в спирте и эфире. Плохо растворим в кипящей уксусной кислоте и кипящем толуоле, ацетоне и т.д. Плотность 1.61 г/см^3. Менее ядовит чем большинство ароматических ВВ и не окрашивает кожу рук. Имеется информация, что является канцерогеном.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Термостойкое ВВ. **t** пл. 238-240°С. Термостойкость до 280°С (в жидком состоянии). **t** всп. ок 320°С.Чувствительность к удару H50 - 70см (тротил – 98см, пикриновая кислота -64см). По другим данным 85см (тротил — 160 см, пикриновая кислота -87см).

Энергетические характеристики:

Энтальпия образования 16.3ккал/моль. Скорость детонации 7100 м/с при плотн. 1.6 г/см^3. Фугасность 344-360 мл.

Применение:

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

Получение:

Не может быть получен простым нитрованием дифенила.

Получение из пикрилхлорида в лаборатории:

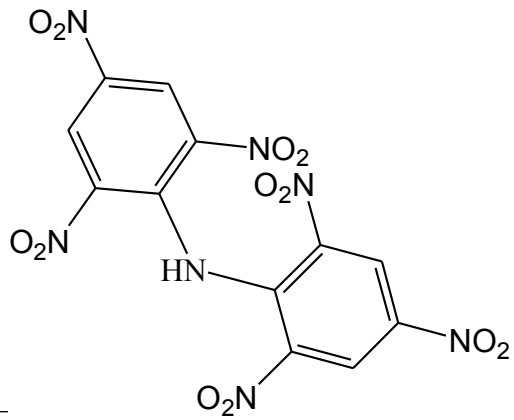
10г пикрилхлорида растворили в 200мл дихлорэтана, раствор нагрели до 70-75°С и при энергичном перемешивании добавили 4.4г порошка меди. Затем смесь нагревали до 84°С с обратным холодильником в течение 2ч. Смесь охладили и отфильтровали осадок. Гексанитробифенил экстрагировали с помощью 50мл горячего 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. Патент US3402202

4.1.13 Гексанитродифениламин, гексил, гексит, дипикриламин.

Физико-химические свойства:



Оранжево-желтое кристаллическое вещество, буреет на свету, почти нерастворим в воде, растворим в 93% азотной к-те, хуже - в ацетоне. 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. Плотность 1.78 г/см^3. Токсичен. Вызывает раздражения и окрашивание кожи. Имеется информация, что является канцерогеном.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Термостойкость – 2% потеря массы за 6 часов при 206°С. **t** пл. 245°С с разложением. **t** всп. ок 250°С. К детонации несколько более восприимчив чем тетрил, но на 25% менее чувствителен к удару. По другим данным чувствительность к удару Н50 – 48см (тротил -160см, тетрил и гексоген – 26см).

Энергетические характеристики:

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^3. 7400 м/с при плотн. 1.64 г/см^3. Объем продуктов взрыва 675 л/кг (по др. данным 791л/кг). Фугасность 325мл. Работоспособность в баллистической мортире 111-115% от тротила. Бризантность по Касту 4.0 мм (тротил 3.5мм). Песочная проба 117-120% от тротила.

Применение:

Впервые был получен в 1874г. В 1910г. началось его промышленное производство в Германии. Использовался в 1 мир. войну в смесях с тротилом (30-60%) для снаряжения торпед, морских мин и глубинных бомб, во время 2 мир. войны Германией, Японией и Швецией в смесях с тротилом и алюминием для снаряжения боеприпасов: противопехотных мин, торпед и т.п. Например смесь из тротила, гексила и алюминия 60:24:16 (Hexamit) имеет теплоту взрыва 5.86 МДж/кг. Скорость детонации 6840 м/с. Плотность 1.73 г/см^3. Объем продуктов взрыва 610 л/кг. Фугасность 408 мл (По другим данным 116% тротила). Бризантность по Касту 4.2 мм (116% по песочной пробе). Баллистическая мортира – 130% тротила. В США было предложено применение гексила в детонаторах вместо тетрила, однако производство так и не было начато.

Получение:

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 70°C 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^3 (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 2часа. 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 г/см^3 **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 кашицу, из-за чего могут возникать местные перегревы, особенно во время последующего нагревания.

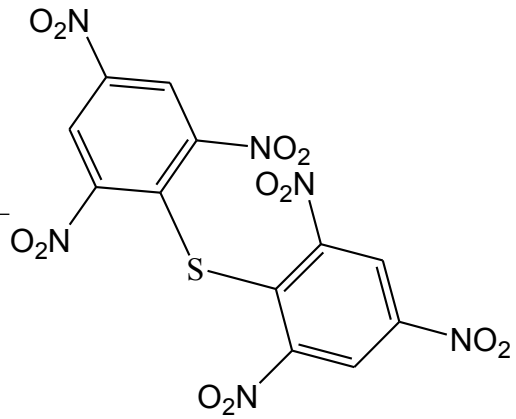
*- Дифениламин - бесцветные кристаллы, темнеющие на свету. Растворим в спирте, ацетоне, хлороформе, в теплой воде. **t** пл. 54°С, **t** кип. 302°С. Токсичен. Служит реактивом на окислители. Получают напр. взаимодействием хлорида анилина с анилином в присутствии соляной кислоты в автоклаве.

Литература:

1. T. 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 – Piccatiny 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. Патент US3899536.

4.1.14 Гексанитродифенилсульфид, гексид, пикрилсульфид, ГНДС

Физико-химические свойства:



Золотисто-желтое кристаллическое вещество почти нерастворимое в воде, четыреххлористом углероде и сероуглероде. Растворимость г/100г растворителя при 20°С в спирте -0.3, этилацетате -5.0, ацетоне -17.8, толуоле -0.8. Прессуется под давлением 2000 кг/см^2 до плотности 1.7 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 231-234°С, **t** разл. 302-320°С со вспышкой. Термостойкое ВВ для применения при температурах до 220°С. Чувствительность к удару (груз 2 кг 6 ударов): нижний предел 36-39см (тетрил 49-51см). Нетоксичен и не окрашивает кожу.

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 4.0 - 4.41 Мдж/кг. Бризантность в сферическом блоке диаметром 40мм от заряда 50г - 16.3мм (Тротил 14.8мм). Фугасность 320-350 мл. Скорость детонации 7000 м/с при плотн. 1.61 г/см^3.

Применение:

Впервые был получен в 1912г. Использовался немцами в смеси с тротилом (50:50) и аммиачной селитрой в I мир. войне для снаряжения боеприпасов (гл. образом бомб, торпед и т.д). Ограниченно – во II мир. войне. Применяется в качестве термостойкого ВВ для прострелки нефтяных скважин, в детонаторах.

Получение:

Получают взаимодействием пикрилхлорида с карбонатом магния и тиосульфатом натрия в спирте. Также может быть получен нагреванием пикрилхлорида с тиомочевиной в спирте в присутствии карбоната кальция или кипячением пикрилхлорида с сульфидом или полисульфидом натрия в разбавленном спирте.

Получение из пикрилхлорида и тиосульфата в лаборатории:

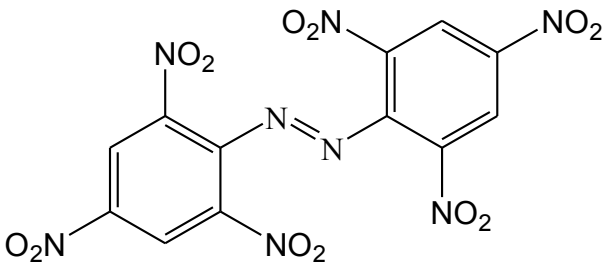
В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и термометром помещают 10г пикрилхлорида, 4.4г карбоната магния и 50мл спирта. Смесь нагревают до кипения и к кипящему раствору присыпают небольшими порциями 5г тонко измельченного тиосульфата натрия. Затем смесь охлаждают, кристаллы отфильтровывают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

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

4.1.15 Гексанитроазобензол, бис-(2,4,6-тринитрофенил)-диазен, HNAB, ГНАБ

Физико-химические свойства:



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. Плотность 1.79 и 1.75 г/см^3 для разных крист. Форм.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

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).

Энергетические характеристики:

Более мощное ВВ чем гексил. Теплота образования +284.1КДж/моль. Фугасность 350 мл. Скорость детонации 7311 м/с при плотн. 1.60 г/см^3, 7650 м/с при плотн. 1.77 г/см^3.

Применение:

Впервые был получен в 1906г (Grandmougin & Lehmann). Находил применение в американских детонаторах во время 2 мир. Войны.

Получение:

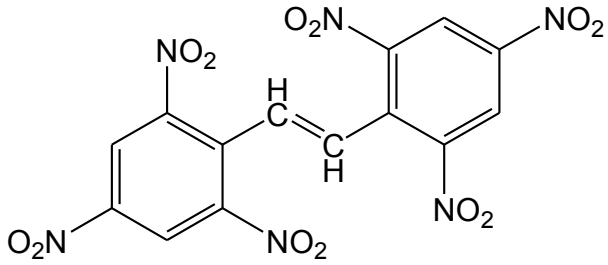
Может быть получен двумя способами: **1)** Нагревание в течение небольшого промежутка времени пикрилхлорида с гидразином в водяной бане, затем добавляют ацетат калия. Из выпавшей калиевой соли выделяют гексанитрогидразобензол подкислением соляной кислотой. Затем продукт нагревают на водяной бане с азотной кислотой плотностью 1.3г/см^3. **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)

4.1.16 Гексанитростильбен, HNS, ГНС.

Физико-химические свойства:



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. Плотность 1.74 г/см^3, по другим данным 1.77 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 318°C с разл, **t** быстр. разл. 325°C. Термостойкое и радиационностойкое ВВ. Термическая стабильность – 0.5 см^3 газа с 1 г. ВВ в час при 260°C. Порог термостойкости 6ч при 200°C. По взрывчатым свойствам и чувствительности занимает промежуточное положения между тетрилом и тротилом (Чувств. к удару - 45см, тетрил в тех же условиях 32 см) 12 tool 2.5кг H50 = 54см. Обладает очень маленьким крит. диаметром - 0.5мм (по другим данным 3.8мм), маловосприимчив к разрядам статического электричества.

Энергетические характеристики:

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^3. Бризантность по глубине выбоины (plate dent test) 120% от тротила. Метательная способность по октогену 76% (плотн. 1.641 г/см^3).

Применение:

Впервые был получен в 1912г. В 1964г была разработана технология позволяющая сделать это вещество доступным для промышленного производства. Используется в качестве термостойкого ВВ в разл. боеприпасах специального назначения, гл. обр. в термостойких промежуточных детонаторах и

детонирующих шнурах, 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.

Получение:

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 $\mathbf{Co[NH_3]_6Cl_3}$ 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. Смесь подкисляют чтобы pH смеси было на уровне 10. Смесь 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 T 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 – Piccatiny 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. Andrzej Orzechowski, Dorota Powała , Andrzej Maranda, and Wojciech Pawłowski CRYSTALLIZATION OF HEXANITROSTILBENE – Proc. of 8th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice. 2005.
8. Патенты: US5023386, US4238420, US4085152, GB1570569.

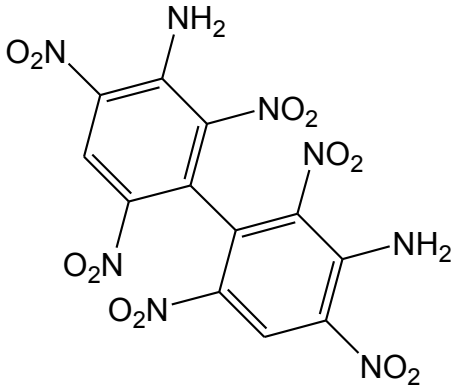
4.1.17 3,3'-диамино-2,2',4,4',6,6'-гексанитродифенил, дипикрамид, DIPAM

Физико-химические свойства:

Светло-желтые кристаллы. Нерастворим в воде и многих орг. растворителях. Растворим в уксусном ангидриде. Плотность 1.79 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Термостоек и устойчив к действию разрядов статического электричества (с энергией до 32кДж). **t** пл. 340°C. **t** нтр. ок 316°C. Чувствительность к удару (12 tool 2.5кг) H50 = 85см (по другим данным H50 = 132см, тротил -160см).



Энергетические характеристики:

Скорость детонации 7400 м/с при плотн. 1.76 г/см^3. Теплота образования -28.5КДж/моль.

Применение:

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. Производится ограниченно в США. Широкому применению мешает высокая стоимость производства.

Получение:

1. **Получение из 3-бромоанизола:**

   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-бромоанизола в 100мл дихлорэтана добавляли к полученной смеси в течение 20мин, удерживая температуру ниже 30°С. К смеси добавили еще 100мл дихлорэтана, подняли температуру до 50-60°С 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 дихлорэтане поместили в колбу с обратным холодильником. Раствор нагрели до 70-75°С 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°С 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°С. Добавили еще 140 мл конц. соляной кислоты и температуру понизили до 8-10°С. Затем к смеси через капельную воронку в течение получаса добавляли раствор 92г нитрита натрия в 200мл воды удерживая температуру ниже 10°С. Выдержали при температуре 5-10°С 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°С, 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 (Т пл. 41-42°С) 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°С 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°С в течение часа. При этом начинает испаряться хлороформ и имеет место вспенивание. Смесь перемешивали при указанной температуре 6 часов, а затем охладили до 10°С и отфильтровали на фильтре из пористого стекла. Продукт промыли 500мл 50% серной кислотой, а затем 4-6 литрами холодной воды. Высушили при 120°С. Выход сырого диметоксигексанитробифенила 126.2г (86.9г). Для его

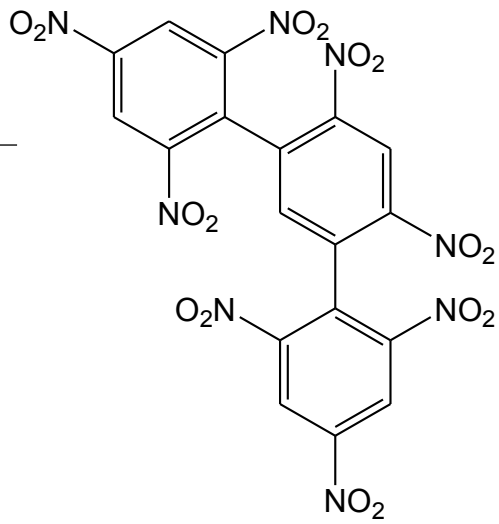
очистки 120г полученного продукта растворили в 1400мл кипящего толуола, отфильтровали горячий раствор и с концентрировали до объема 300мл. К этому горячему раствору добавили 1400мл метанола, смесь перемешивали полчаса, охладили и отфильтровали, продукт промыли несколькими сотнями мл метанола и высушили при 120°С. 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°С, профильтровали и промыли холодным метанолом. Высушили при 110°С. Выход ДИПАМа 91%. Т пл. 305°С. 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°С. 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. Патенты: US3320320, US3402202.

4.1.18 2,2'',4,4',4'',6,6',6''-октанитро-мета-терфенил, октанитротерфенил, октанит, ONT



Физико-химические свойства:

Светло-желтые кристаллы. Нерастворим в воде. Растворим в ацетоне. Плохо раств. в других орг. Растворителях. Плотность кристаллического - 1.82 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Термостойкое ВВ. **t** пл. 362°С с разл. **t** всп. 414°С. Порог термостойкости 225°С за 6ч. 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. Критический диаметр детонации 3мм.

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 4.15 МДж/кг. Скорость детонации 6700 м/с при 1.67 г/см^3, 7200 м/с при 1.72 г/см^3.

Применение:

Впервые описан в 1963г (Dacons). Применяется для прострела нефтяных скважин при температурах до 290°С. Возможно применение в ракетной технике и в высокотемпературных детонаторах. Похожими свойствами обладают **нонанитротерфенил (NONA)**, использующийся в ракетной технике и **додеканитрокватерфенил (Dodeca)**. Однако они более чувствительны к удару и менее термостойки.

Получение:

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'-гексанитро-метатерфенила смесью олеума и нитрата калия при нагревании (выход 30%).

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 температура не превысила 50°С. По окончании добавления, подождали пока температура не понизится до 35°С 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, после чего высушили. Фильтрат и метанол, оставшийся от промывки еще раз 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 тетрахлорметана, охладили в холодильнике и отфильтровали. Выход 194г чистого 1,5-дибромо-2,4-динитробензола.

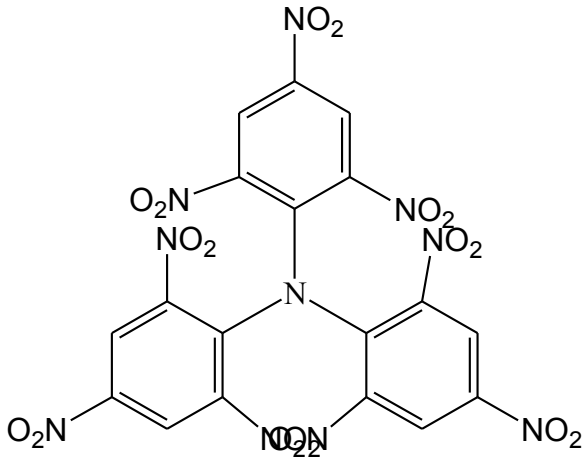
44г порошка меди в 150мл сухого нитробензола нагрели в масляной бане до 165°C. 25мл раствора 65г пикрилхлорида и 32.6г 1,5-дибромо-2,4-динитробензола в 150мл нитробензола добавили к смеси при энергичном перемешивании. Через 5 мин смесь потемнела, температуру бани повысили до 175°C. Затем нагревание слегка 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. Патенты: US3592860, RU2281931, RU2263654

4.1.19 2,2′,2″,4,4′,4″,6,6′,6″-нонанитротрифениламин, трипикриламин.

Физико-химические свойства:



Нерастворим в воде. Плохо раств. в орг. растворителях, Растворим в конц. **HNO_3**

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Термостойкое ВВ. **t** пл. ок. 346°C. Термостойкость – 20ч. при 289°C. Критический диаметр детонации 1.5-2мм. (тротил в этих условиях 8-10мм)

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 7200 м/с при 1.62 г/см^3.

Применение:

Применяется для прострела нефтяных скважин.

Получение:

Получают нитрованием трифениламина. Аналогичными св-вами обладает

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

Физико-химические свойства:

Нерастворим в воде. Плохо раств. в орг. растворителях, Растворим в конц. **HNO_3**. Плотность кристаллического - 1.77 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 343-345°C. Термостойкость – 2% потеря массы за 6ч. при 260-270°C. **t** всп. 400-420°C. Чувствительность к удару по стандартной пробе (10кг, 25см) 60%. Крит диаметр детонации 1.5-2мм.

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 4.23 МДж/кг. Скорость детонации 7200 м/с при 1.62 г/см^3 (1.64 г/см^3). Теплота образования -201 КДж/кг, по другим данным -48 ккал/моль.

Применение:

Применяется для прострела нефтяных скважин и в отечественных смесях для термостойких боеприпасов.

Получение:

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.

4.1.20 2,6-бис(пикриламино)-3,5-динитропиридин, PYX, пирин.

Физико-химические свойства:

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. Плотность кристаллического - 1.77 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

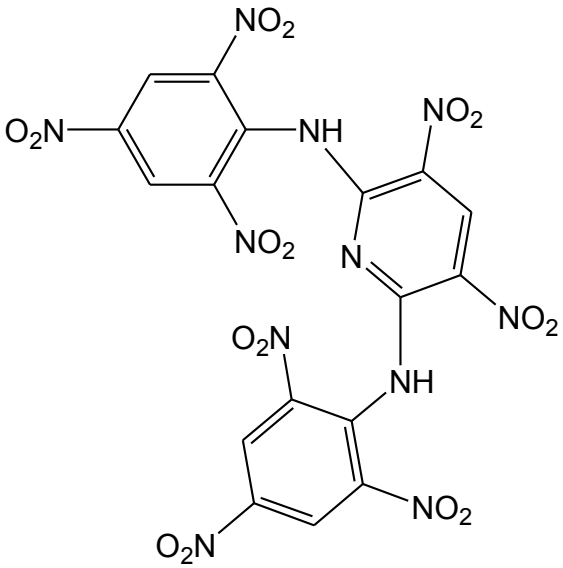
Разлагается при 350°С. **t** пл. ок. 360°С. При 300°С 1% потери веса за 24 часа. Применяется при температурах до 290°С. Малочувствителен к механич. и тепловым воздействиям. Чувств к удару по стандартной пробе 60%. Чувств. к удару 63 см для 2.5 кг (игольч. крист.), гексоген 26 см, тротил – 160см (50% взрывов).

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 4.44 МДж/кг. Скорость детонации и давление на фронте детонационной волны 7450 м/с при 1.65 г/см^3 и 24.2 ГПа соответственно.

Применение:

Применяется в качестве термостойкого ВВ вместо гексанитростильбена для прострела нефтяных и газовых скважин, изготовления термостойких порохов и в детонирующих шнурах.



Получение:

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°С. 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% **HNO_3**, охлажденной до -20°С. Когда смесь нагрелась до 25°С, 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°С кристаллы отфильтровали, промывали водой и метанолом. Выход ок. 70% (39-41г). Для получения наименее чувствительной "игольчатой" формы PYX, кристаллы перекристаллизовали из ДМСО.

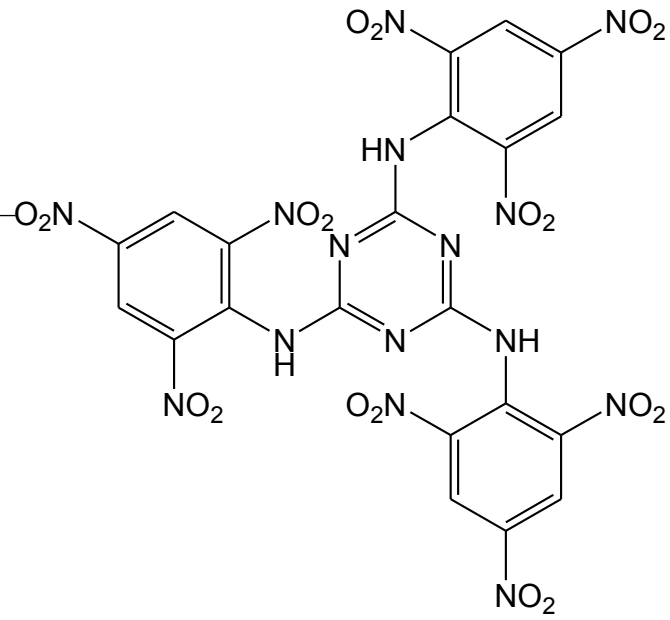
Литература:

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

4.1.21 2,4,6-трис(пикриламино)-1,3,5-триазин, N^2,N^4,N^6-трипикрилмеламин, TPM, ТПАМТ.

Физико-химические свойства:

Бесцв. кристаллическое вещество. Нерастворим в воде и спирте. Растворим в ацетоне и ацетонитриле. Химически довольно инертен. Плотность кристаллического - 1.75 г/см^3.



Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Начинает заметно разлагаться выше 300°С. **t** пл. 304-316°С. **t** начала интенсивного разложения ок. 325°С. Малочувствителен к механич. и тепловым воздействиям. Чувств. к удару 320 см для 2.5 кг.

Энергетические характеристики:

Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны 7420 м/с и 24.0 ГПа соответственно. По мощности аналогичен тротилу.

Применение:

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

Получение:

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

Получение N^2,N^4,N^6-трипикрилмеламина в лаборатории:

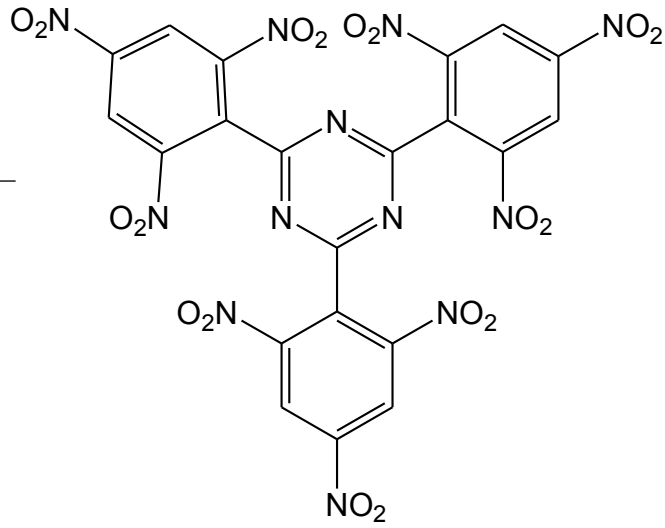
К смеси 15мл 70% азотной кислоты и 15мл конц. серной кислоты при перемешивании добавили 2г трифенилмеламина (количество каждой кислоты в нитросмеси может варьироваться от 5 до 15мл на 1г трифенилмеламина). При добавлении температуру удерживали ниже 70°C. По окончании добавления смесь нагрели до 100°C и выдержали 3 часа. Охладили до 25°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°C.

Литература:

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

4.1.22 2,4,6-трипикрил-1,3,5-триазин, ТПТ, трилен

Физико-химические свойства:



Светло-желтые кристаллы, растворимые в кипящем м-дихлорбензоле, смеси ацетон-метанол и др. орг. Растворителях. Плотность 1.724 г/см^3(из м-дихлорбензола). По др. данным 1.87 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 352-353°C. Термостойкость 0.4см^3/г/ч через 2 часа при 300°C (Эта же величина термостойкости для октанита при 280°C) Чувствительность к удару 93см (октанит, тетрил и тротил в тех же условиях 63см, 32см и 160см соответственно). По стандартной пробе 28%.

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 4.18 МДж/кг. Скорость детонации 7000 м/с при 1.6 г/см^3.

Применение:

Впервые описан в 1968г (Dacons). Был предложен как термостойкое ВВ для космической техники.

Получение:

Получение ТПТ в лаборатории:

К раствору 18.5г цианурtрихлорида 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 при смешении 118г пикрилбромида 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

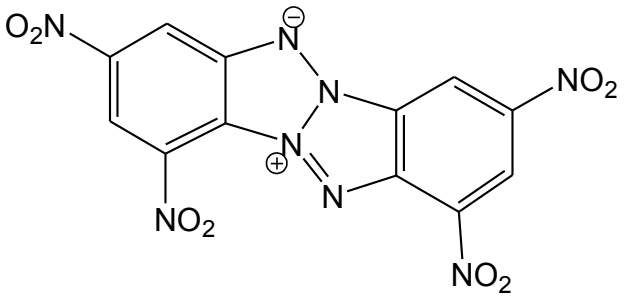
является необходимостью, т.к. ТПТ образует аддукт с ацетоном). После второй перекристаллизации из ацетона можно получить очень чистый ТПТ с Т. пл. 352-353°С.

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. Патент US3755321

4.1.23 Тетранитродибензо-1,3a-4,4a-тетраазапентален, тетранитродибензо-1,2,5,6-тетраазациклооктатетраен, тетранитродибензо-[d]-6-триазолио-[2,1-a]-11-триазолат, TACOT, TAKOT.

Физико-химические свойства:



Красно-оранжевое кристаллическое вещество. Продукт представляет собой смесь трудно разделяемых изомеров с различным расположением нитрогрупп, обладающих похожими св-вами. Нерастворим в воде, ацетоне. Растворим в ДМФА и в конц. азотной кислоте (59% по массе в 95% кислоте), что используется для очистки от примесей. Плотность кристаллического - 1.85 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. ок 378°С. **t** всп. 494°С – наиболее высокая среди всех известных на данный момент ВВ. Сохраняет работоспособность при 350°С -10мин, при 305°С 10ч. Автокаталитическое разложение начинается при 300°С через 150мин (для ТАТБ при этой температуре – через 95мин). Малочувствителен к механич. и тепловым воздействиям (на уровне динитробензола). Устойчив к разрядам статического электричества. Чувствительность к удару 50% 2.5кг (тип 12) 102см. По другим данным чувствительность к удару более 320 см для 2.5 кг, однако легко детонирует от детонатора, содержащего всего 0.02-0.03г азида свинца. Критический диаметр менее 3 мм.

Энергетические характеристики:

Теплота образования +128ккал/моль. Скорость детонации 6450 м/с при 1.59 г/см^3, 7250 м/с при 1.64 г/см^3. По мощности аналогичен тротилу. Бризантность по песочной пробе 88% ТЭНа. Эффективность в кумулятивных зарядах 85% гексогена. Теплота взрыва 4.103 МДж/кг (вода - жидкость).

Применение:

Впервые описан в 1961г как термостойкое ВВ. Производился фирмой DuPont до начала 70х годов. Применялся 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. Был предложен в качестве ВВ для боеголовок высокоскоростных ракет (однако на 5-10% менее эффективен чем более дешевый ДАТБ).

Получение:

Получают нитрованием дибензо-1,2,5,6-тетраазациклооктатетраена смесью дымящей азотной и серной кислот при 60°С. 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°С постепенно добавляли 4г нитрита натрия в 20мл воды. Нерастворимая соль постепенно растворяется с образованием соли диазония. Смесь перемешивали при 5°С 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°С). При этом выделяется окрашенный осадок о,о'-диазидоазобензола. Смесь перемешивали 30мин при 5°С, и еще 2 часа при комнатной температуре. Выход о,о'-диазидоазобензола 79%.

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

Дибензо-1,3a-4,4a-тетраазапентален также можно получить следующим способом: 5 г о,о'-диазидоазобензола 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-1,3a-4,4a-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°С 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.

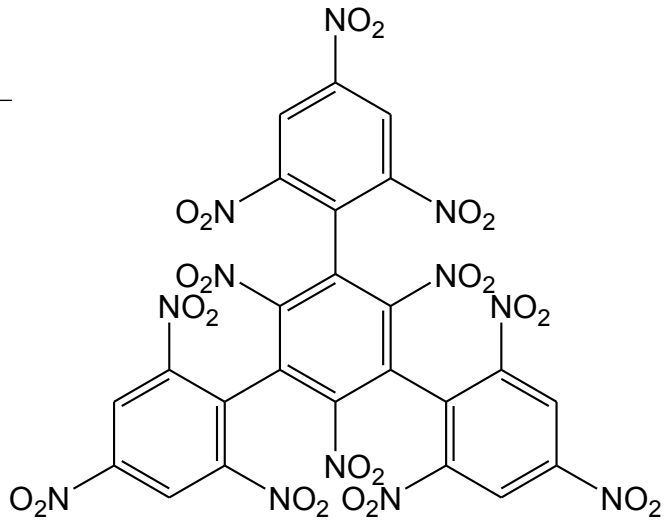
Литература:

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. A preliminary evaluation of TACOT, a new heat resistant explosive. United states naval ordinance laboratory, White oak, Maryland. AD329452. 1962.
5. Патенты: US2904544, US3140212

4.1.24 1,3,5-тринитро-2,4,6-трипикрилбензол, TNTPB.

Физико-химические свойства:

Бесцв. кристаллы нерастворимые в воде, умеренно растворим в ацетоне.



Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. ок. 400°С. **t** разл. ок. 370°С. Довольно чувствительное термостойкое ВВ. По сравнению с подобными термостойкими ВВ гораздо более детонационноспособен и лучше сохраняет способность к детонации при повышенной температуре.

Применение:

Рассматривается как ВВ для промежуточных детонаторов в высокотемпературной среде, например при прострелe скважин.

Получение:

Получают взаимодействием стехиометрич. кол-ва пикрилхлорида и тринитротрихлорбензола в горячем мезитилене со специальным образом обработанным порошком меди.

Получение:

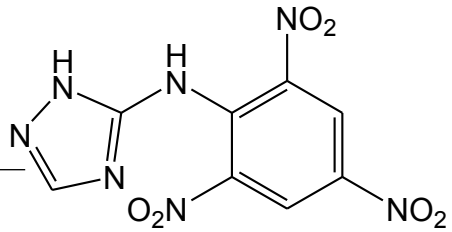
100г медного порошка активировали следующим образом: Порошок был суспендирован в 500мл 35% соляной кислоты и перемешивался при нагревании до 50°С. После чего, порошок отфильтровали без охлаждения, промыли 3 раза по 300мл воды, один раз 300мл метилового спирта и один раз 300мл диэтилового эфира, высушили в вакууме. 66г медного порошка и 200мл сухого мезитилена добавили в 1л реакционную емкость. 400мл сухого мезитилена, 31.6г 1,3,5-трихлоро-2,4,6-тринитробензола и 74.24г пикрилхлорида были влиты в капельную воронку. Реактор с медным порошком подогрели до 160°С 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°С 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°С 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°С в течение 15мин.

Суспензию отфильтровали и фильтрат сконцентрировали выпариванием. Продукт промыли 100мл смеси ацетон:метанол 1:2. Выход 19.7г (23.2%)

Литература:

Патент US4861924

4.1.25 3-пикриламино-1,2,4-триазол, PAT, PATO.



Физико-химические свойства:

Известен в 2-х формах – желтое и оранжевое крист. в-во. Малорастворим в большинстве орг. растворителей, раств. в азотной кислоте. Плотность 1.936 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Термостойкое ВВ. **t** пл. ок. 310°C с разл. Чувствительность к удару 320см для груза 2.5кг (тротил -160см).

Энергетические характеристики:

Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 7850м/с и 30.7 ГПа.

Применение:

Предложен как термостойкое ВВ.

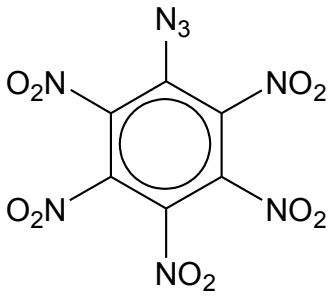
Получение:

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%. Перекристаллизовывают 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. Modifed Preparation and Purifcation of 3-(2',4',6'-Trinitrobenzenyl)-Amino-1,2,4-Triazole. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 24, 95 (1999)

4.1.26 Пентанитрофенилазид.



Физико-химические свойства:

Желтое (α - форма) или оранжево-желтое (β - форма) кристаллическое вещество почти нерастворимое в воде, растворимое в бензоле. α - форма может быть получена перекристаллизацией из горячего насыщенного р-ра пентанитрофенилазида в тетрахлорметане, β - из разбавленного.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Обладает низкой температурой плавления (119-121°C с разл.) В отличие от гексанитробензола и пентанитроанилина гораздо более хим. стабилен и менее чувствителен к удару: 43 и 17 см соотв. для α и β при грузе 2.5 кг с вероятностью 50% (тротил – 54 см).

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 8670 м/с при плотн. 1.76 г/см^3 и 9210 м/с при плотн. 1.88 г/см^3 (1.88 г/см^3 – 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.

Применение:

Может применяться вместо октогена в смесевых ВВ повышенной мощности. Представляет интерес из-за необычно малой, для подобных ВВ, чувствительности к удару α - формы.

Получение:

Может быть получен взаимодействием небольшого избытка водного азида натрия с гексанитробензолом в бензоле (см. литература). Выход 97%.

Литература:

Патент US4600536

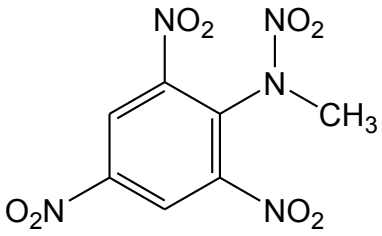
4.2 Нитрамины

Органические соединения, содержащие нитраминные группы **N-NO_2**. 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. Довольно хорошо известен тетрил, являющийся одновременно ароматическим нитросоединением и нитрамином,

который в настоящее время в большинстве стран снят с производства и в изделиях вытеснен более мощным гексогеном. Относительно новым классом нитраминов являются бициклические нитромочевины типа R-6, K-55 и K-56, содержащие карбонильную группу присоединенную к одной или двум нитраминным. Они обладают высокой мощностью при удовлетворительной чувствительности, но гидролитически недостаточно устойчивы, до сих пор решается вопрос о целесообразности их практического применения. Наибольший интерес на данный момент представляют полициклические нитрамины. Благодаря очень плотной упаковке молекулы их плотность может превышать 2.0 г/см. Полициклический нитрамин гексанитрогексаазаизовюрцитан активно осваивается американской и французской военной промышленностью, его эффективность выше эффективности октогена приблизительно на 14%.

4.2.1 2,4,6-Тринитрофенил-N-метилнитрамин, тетрил, нитрамин.

Физико-химические свойства:



Бесцветное кристаллическое вещество. Твердость по Моосу менее 1. 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 дихлорэтане, растворим в конц. азотной кислоте. Разлагается щелочами (до пикратов) и конц. **H_2SO_4** (до метилпикрамида). 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. Легко прессуется до высокой плотности (1.71 г/см^3 при 2000 кгс/см^2). Плотность кристаллического - 1.73 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 129.5°C разложением (технический плавится при 128.8°C). Термически стабилен до 100°C. **t** всп. ок. 190°C. 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 или 0.03г для азида свинца.

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 4.6 МДж/кг (960ккал/кг при 0.98г/см^3, 1160ккал/кг при 1.69г/см^3), Теплота образования +7.6 ккал/моль. Энтальпия образования +16.7ккал/кг. Скорость детонации 7500 м/с при плотн. 1.63 г/см^3. При 1.70 г/см^3 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. Работоспособность в баллистической мортире 126-132% от тротила. Бризантность 113-123% от тротила (песочная проба).

Применение:

Впервые был получен в 1877г (Mertens). Начал использоваться в качестве вторичного заряда в капсюлях-детонаторах и прочих средств подрыва с 1906г в Германии. В России и Англии – с 1910г. 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. Тетритолы с высоким содержанием тетрила по эффективности в кумулятивных боеприпасах эквивалентны пентолиту 50/50). 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.

Получение:

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 мировой 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°С. Затем температуру осторожно повышают до 60°С, а по завершении относительно бурной реакции окисления нагревают до 90°С. 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°С, затем медленно, при помешивании в течение получаса приливают 1ч диметиланилина, поднимая температуру к концу слива до 50°С. 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°С и при постоянном перемешивании по каплям (со скоростью 1-1.5 капли в секунду) приливают сернокислый раствор диметиланилина, так, чтобы температура в нитраторе к концу слива поднялась до 57°С. Приливание проводят в течение 1-1.5часа, при этом контролируя, чтобы температура водяной бане была несколько выше 40°С, иначе возможно накопление сернокислой соли диметиланилина с последующим внезапным повышением температуры и вспышкой. По окончании слива делают выдержку при 57°С 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°С, 70°С и три промывки по 100°С. 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°С. Выход 60-90%. Также тетрил можно очистить растворив его в 2-х кратном кол-ве дихлорэтана при 55-60°С, 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°С.

   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%). Сернокислый 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°С. Затем температуре позволяют подняться до 50-55°С и удерживают ее 40мин. Об окончании нитрования судят по светло- желтому цвету смеси.

   В Германии для получения сернокислого раствора динитрометиланилина использовали отработанную кислоту, содержащую 1% HNO_3, 0.5% NO_2, 82.5% H_2SO_4, 16% H_2O, которую доводили до нужной концентрации прибавлением 95% серной кислоты и 20% олеума.

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

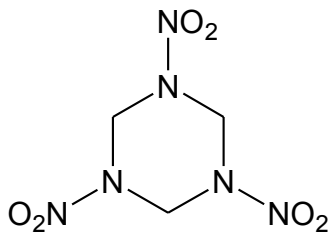
Литература:

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

4.2.2 Циклотриметилентринитрамин, гексоген, 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексан, cyclonite, Hexonite, RDX, Hx, C_6, T_4

Физико-химические свойства:



Бесцветное кристаллическое вещество плохо растворимое в воде (при 0°С –0.01 г/100 г воды, 20°С –0.07 г, при 100°С – 0.15 г), растворимость в ацетоне (6.81 г /100 г, 12.8 г при 50°С), диметилформамиде (25.5 г /100 г при 20°С), конц. азотной кислоте (93% - 12.5 г /100 г, в 50% почти нерастворим), ацетонитриле (12 г / 100 г при 30°С, 33 г при 80°С) хуже в уксусном ангидриде. Твердость по Моосу 2.5. При действии конц. **H_2SO_4** медленно растворяется с разложением. Разлагается щелочами и разбавленными кислотами (при нагревании), особенно **H_2SO_4** 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. **$ЛД_{50}$** 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. При поджигании горит энергично ярким белым пламенем с шипением. Плотность монокристалла 1.816 г/см^3. Плохо прессуется.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Устойчив к нагреванию до 160°С, но выше 100°С становится заметно летучим, **t** нтр. 214°С. **t** пл. 204.5-205°С с разложением. **t** всп. ок. 230°С. Детонирует при сильном ударе. 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)

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 5.45 МДж/кг (1190ккал/кг при 1.1г/см^3, 1290ккал/кг при 1.7г/см^3), Теплота образования 14.7 ккал/моль,, скорость детонации 5900м/с при плотн. 0.9 г/см^3, 8360м/с, при плотн. 1.7 г/см^3, 8640м/с при плотн. 1.77 г/см^3. Объем продуктов взрыва 908 л/кг. Бризантность 140% от тротила (песочная проба), 135% (PDT). Фугасность 450-520мл. Работоспособность в баллистической мортире 150% от тротила. 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^3. (при 1.80 г/см^3 давление на фронте детонационной волны 34.7ГПа, Температура взрыва 3700К). Метательная способность по октогену 97% (1.76 г/см^3).

Применение:

Впервые был получен в 1899г Геннингом (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 огромных масштабов. В Англии промышленное производство началось в 1932-1933г и уже в 1939г гексоген получали непрерывным процессом с производительностью 150-200т в неделю. В СССР опытное производство началось в 1933г. В Германии и США непрерывный процесс заработал в 1940г, в СССР в 1942г, а в 1941г в Америке началось производство гексогена уксусноангидридным методом из-за наличия дешевого уксусного ангидрида. Во-время 2 мир. войны по объему промышленного производства ВВ в Германии уступал только тротилу, на настоящий момент эта тенденция, по-видимому, сохраняется, а возможно даже выпуск гексогена преобладает над выпуском тротила. 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. В США фирмой «Holston» изготавливается порядка 90-95% гексогена, производимого странами НАТО. Стоимость продукта в 1995году 8-12USD/фунт.

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

сенсибилизатор аммиачноселитренных ВВ и т.п. 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.

Получение:

1) Наиболее старый способ получения гексогена – **прямое нитрование уротропина* *** конц. азотной кислотой (окислительный метод). Этот метод и до сих пор не утратил промышленного значения ввиду высокого качества производимого по нему гексогена и простого аппаратурного оформления, не требующего установок по регенерации уксусного ангидрида. На 8-15 частей азотной кислоты концентрацией 99-92% соответственно, берут 1 ч уротропина. В целях безопасности температура нитрования не должна превышать 20°С. 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. Если нитросмесь оставить на некоторое время без разбавления, то в результате окисления формальдегида наблюдается нарастание температуры и бурная реакция, сопровождающаяся выделением окислов азота и выплескиванием реакционной массы.

   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°С 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°С, 27 г /100 г при 97°С).

   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_2**, **H_2O**, **N_2** 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°С в начале и при 30°С 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_2O_5 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_3** (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°С до завершения образования первой части гексогена. Затем медленно нагревают до 70-80°С, в этих условиях начинается реакция **$3NH_4NO_3 + 3CH_2O = (CH_2NNO_2)_3 + 6H_2O$.** 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_3 (метод «Е»). Реакция идет и без

катализатора, но при этом увеличивается доля примесей в гексогене и процесс становится менее управляемым. 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: **$(CH_2)_6N_4 \cdot 3CH_3COOH + 4HNO_3 + 2NH_4NO_3 + 6(CH_3CO)_2O = (CH_2NNO_2)_3 + 15CH_3COOH$**.

   При пром. пр-ве в США обычно используют весовое соотношение **NH_4NO_3** -13.6%, **HNO_3** (98%)–17.2%, **$(CH_2)_6N_4$** –9.2%, ледяная уксусная кислота – 15%, уксусный ангидрид - 45%. Сначала отдельно смешивают уксусную к-ту с уротропином и готовят смесь **NH_4NO_3** с **HNO_3** при 40°С, а затем добавляют компоненты в подогретый уксусный ангидрид, при этом поддерживается оптимальная температура 68°С, 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 механич. 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%) 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 более дорогого октогена, а не гексогена.

6) Нитрование соединений с уже сформированным сим-триазиновым кольцом: Некоторые производные сим-триазина типа **$(CH_2NR)_3$** где **R-** ацил (ацетил, пропионил), 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 прочих 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 пергидротриазинтрисульфонат калия (белая соль **$(CH_2NSO_3K)_3$**), который получали конденсацией эквимолярных количеств сульфамата калия с водным формальдегидом при pH=5 и 30°С. Соль засыпали в смесь азотной кислоты с 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. Единственное производство гексогена W-методом было уничтожено взрывом в процессе перекристаллизации гексогена из перегретого нитробензола. Вместо калиевой соли можно использовать аммониевую соль, а вместо SO_3 более безопасный фосфорный ангидрид P_2O_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 (см) большим избытком конц. азотной кислоты (или смесью конц. **HNO_3** и **H_2O_2**) при низких температурах (-40°С) 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 нитрозогруппой. Гексоген тоже получается высокой чистоты с Т пл. ок 205°С. 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 гексоген следует перекристаллизовывать из ацетона.

1. **Получение в лаборатории нитрованием уротропина.**
   К 100-120г азотной кислоты (конц.>96%) не содержащей окислов азота, при 5-10°С 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°С. 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°С. 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°С.
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°С. Продукт реакции при перемешивании приливают к 1л холодной воды, отфильтровывают, промывают содовым раствором и 2ч. кипятят с дистиллированной водой. Выход 88г продукта с Т пл. 200-201°С.
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°С аналогично методу **1)** Затем смесь постепенно нагревали до 80°С и выдерживали при этой температуре 30мин, после чего смесь охлаждалась до 20°С. Выпавший гексоген (примерно 90% от всего количества) отфильтровывали на барабанном фильтре, промывали водой и 5% р-ром карбоната аммония. Отработанную кислоту охлаждали до -12°С, на центрифуге отделяли выкристаллизовавшийся «аммония тринитрат» $\mathbf{NH_4NO_3 \bullet 2HNO_3}$ - комплексный продукт, который использовали заново. Кислоту подвергали насыщению аммиаком для превращения в нитрат аммония, при этом выпадали оставшиеся 10% гексогена. Побочно получаемый нитрат аммония шел на производство аммиачноселитренных ВВ. 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, по-видимому, не использовался.
4. **Получение в промышленности конденсацией формальдегида с нитратом аммония («Е» метод).**
   К уксусному ангидриду, предварительно подогретому до 60-65°С 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°С и отделяли гексоген на вакуум-фильтре. Гексоген стабилизировали кипячением в автоклаве при 140°С. 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°С 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°С 1.7 молям уксусного ангидрида из капельных воронок при перемешивании одновременно добавляли подогретые до 40°С 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°С, после чего смесь выдерживали 20мин при этой температуре и равномерном перемешивании. Смесь разбавили 640мл теплой воды и оставили охлаждаться до 2°С. 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°С.

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°С. 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 пергидротриазинтрисульфонатов (2 варианта).**

- К 34.4мл 100% азотной кислоты при 0°С 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°С. 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 Т пл. 204.3-204.7°С.
- К 100ч хорошо перемешиваемой 100% азотной кислоты при температуре 5-10°С 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°С.

***- Уротропин, гексаметилентетрамин, гексамин**

Бесцветное кристаллическое вещество хорошо растворимое в воде (при 20°С – 81.3 г /100 г воды, при повышении температуры растворимость уменьшается), растворимое в спирте (2.9 г /100 г) Возгоняется при 230°С. 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 формальдегида. 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 $(CH_2)_6N_4 \cdot 2HNO_3$**

Бесцветные пластинчатые кристаллы сильнокислого вкуса. **t** пл. 165°С с разложением. Влажный или на воздухе постепенно разлагается с выделением формальдегида. Однако в сухом месте может храниться неск. недель без видимого разложения. **t** всп. ок. 190°С. 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_3 к насыщенному водному раствору уротропина при температуре ниже 15°С, выделяются пластинчатые кристаллы, их отфильтровывают и промывают спиртом. Отработанная кислота должна содержать 20% HNO_3, 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°С, добавили 490 г льда, а затем в течение 30сек при тщательном перемешивании прилили 560 г. уксусн. ангидрида. Реакция образования ДАПТ

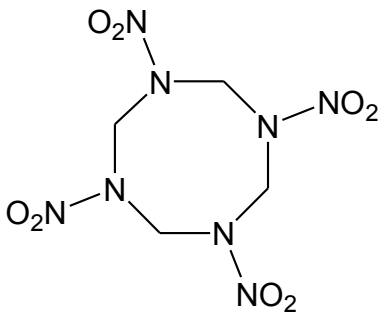
заканчивается примерно через минуту. От побочных продуктов продукт очищают пропусканием острого пара через реакционную массу. Для очистки от полимеров формальдегида и уксусн. к-ты, смесь нагревали в теч. 20-30 мин до 120-140°С, затем охладили, продукт отфильтровали, промыли и высушили. Следует учитывать, что ДАПТ склонен к разложению в кислом р-ре при тем-ре выше 20°С.

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 – Piccatiny 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. Duncan Watt, Frederic Peugeot, Ruth Doherty, Michael Sharp, Darko Topler, David Tucker. REDUCED SENSITIVITY RDX, WHERE ARE WE? Proc. of 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2004.
9. C. SPYCKERELLE, A. FRECHE, G. ECK and C. BOUTRY. Ageing of I-RDX® and of compositions based on I-RDX® Proc. of 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2004.
10. 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.
11. Взрывчатые вещества, пиротехника, средства инициирования в послевоенный период. Научное издание. Издательство «Гуманистика», М-СПб, 2001.
12. Патенты: RU2248958, US3937703, US5250687, H447, US2434879, US2395773, US2355770, GB899695

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

Физико-химические свойства:



Существует в 5 формах: α, β, γ, δ, ε. Наиболее устойчивая и стабильная при обычной температуре β-форма, которая и используется на практике. α (1.87 г/см^3) и γ (1.82 г/см^3) имеют чувствительность к удару близкую к ИВВ, δ-форма (1.76 г/см^3) неустойчива при обычной температуре. ε - форма (1.919г/см^3) уже при измельчении превращается в β. Октоген представляет собой бесцветное кристаллическое вещество практически нерастворимое в воде (0.005 г на 100 г при 25°С, 0.02 г при 100°С), спирте, эфире, растворимое в ацетоне (2.1 г /100 г при 22°С, 4.0 г /100 г при 50°С), циклогексаноне, ДМФА и ДМСО (насыщенный раствор гексогена и октогена при 30°С, содержит 25.1г и 44.0г гексогена и октогена соответственно на 100г ДМСО). Твердость по Моосу 2.3. Разлагается концентрированными кислотами и р-рами щелочей в ацетоне и т.п. (однако хим. устойчивость значительно выше чем у гексогена). Светоустойчив. Из-за меньшей растворимости во много раз менее токсичен чем гексоген. Плотность 1.905 г/см^3 (β форма).

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Термостоек. **t** пл. 279 - 280°С с разложением. Термостойкость 0.07мл газа за 48ч при 120С (Навеска 1г). Термостойкость до 220°С. **t** нтр. 265°С. **t** всп. ок. 330°С. 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), 155% (PDT). Бризантность по обжатию медных крешеров 5.4мм при 1.83 г/см^3 (гексоген 4.8мм при 1.75 г/см^3, тротил 2.8мм при 1.6г/см^3). Фугасность около 450 мл. Работоспособность в баллистической мортире 150% от тротила. Хорошо очищенная α-форма при размере кристаллов 1-5 микрона имеет очень низкую чувствительность к удару (150 см против 35 см. у β-октогена и 40 см. у гексогена, замеренных в одинак. условиях).

Энергетические характеристики:

Несколько более энергоемкое (из-за большей плотности) и чувствительное ВВ чем гексоген. Теплота взрыва 5.73 МДж/кг (β форма) (1210ккал/кг при 1.3г/см^3, 1300ккал/кг при 1.8г/см^3). Теплота

образования 17.9 ккал/моль. Энтальпия образования +60.5ккал/кг. Скорость детонации 9110 м/с при плотн. 1.89 г/см^3. По другим данным при 1.90 г/см^3 давление на фронте детонационной волны 39.3ГПа, Скорость детонации 9100 м/с. Объем продуктов взрыва 782 л/кг (по другим данным 755 л/кг).

Применение:

Наиболее мощное из массово выпускающихся ВВ. Впервые был выделен из продуктов нитролиза уротропина в середине 2 мир. войны (1942г) американцами. Первоначально октоген выделяли простым разбавлением водой и он осаждался в виде чувствительной α -формы. Поэтому некоторое время октоген рассматривался прежде всего как вредная примесь к гексогену, повышающая его чувствительность.

После обнаружения более плотной и менее чувствительной β-формы военные заинтересовались новым веществом. 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. Возможность использования октогена в литьевых смесях с тротилом, аналогично смеси «В» исследовалась в США во время и после 2 мир. войны, завершившись разработкой октолов, а опытное промышленное производство по-видимому началось в начале 50-х годов, в Англии - с 1955 года. В СССР производство октогена возникло с большим опозданием: пилотная установка была запущена в начале 60-х, а первая промышленная в 1972г. Производство октогена в СССР стремительно наращивалось с 1972 по 1984г, а в 1978г в СССР на Бийском олеумном заводе была внедрена «безацетатная» технология.

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.

Традиционное получение октогена обычно связано с производством гексогена, т.к. в октогене-сырце всегда присутствует некоторое 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, к 1995 году эта разница была сокращена до 2 раз.

Получение:

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 **$(CH_3CO)_2O$** и нитрата аммония, меньшая кислотность смеси, а также меньшие температуры. Например в США при промышленном пр-ве использовали следующий состав реакционной смеси: **NH_4NO_3**–11%, **HNO_3**(98%)– 11%, **$(CH_2)_6N_4$**–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 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 α-формы. Для получения β формы необходимо неск. часов выдержки ацетонового раствора α-формы. При медленном охлаждении насыщенного раствора октогена в ацетоне или нитрометане кристаллизуется β форма, при быстром - α. 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°С. 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 изготовляется значительная часть октогена, производимого в России. Недостатком этого метода является пониженное качество кристаллов октогена (внутрикристаллические дефекты и сколы), по сравнению с уксусноангидридным методом.

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 солей 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). Этот метод производства в настоящее время активно используется в США ввиду высокого качества продукта и сравнительно невысокой стоимости производства.

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°С 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°С. По окончании слива дают выдержку при температуре 45-50°С 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°С, отфильтровывают продукт на бумажном фильтре и промывают теплой (50-55°С) водой до исчезновения кислой реакции. Выход 40-45%. Т пл. продукта 265°С. 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. Смесь нагрели до 44±1°С 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. Смесь перемешивали 60мин, влили 350г горячей воды и кипятили с обратным холодильником 30мин. Добавляя лед охладили смесь до 20°С, 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°С.
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

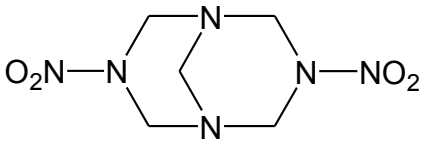
термометром помещают 460мл уксусного ангидрида и 100г ДПТ. Смесь нагревают до 60°С, через 10 минут начинают добавление раствора нитрата аммония в азотной кислоте при температуре 60-65°С. В связи с бурной реакцией в течение первых 5 минут температуру водяной бани следует держать в районе 20-30°С, за последующие 5 мин добавления температуру бани повышают до 40°С. Смесь выдерживают при перемешивании и температуре 60-65°С один час. Первые кристаллы октогена начинают выпадать через несколько минут после окончания добавления. Колбу снимают с водяной бани и ставят охлаждаться до 50°С и по достижении этой температуры при перемешивании быстро вливают 450мл холодной воды. Смесь нагревали 12 часов с обратным холодильником. После фильтрования получили 102г продукта с Т пл. 272-276°С. После перекристаллизации из ацетона получили 80г октогена с Т пл. 278-280°С.

4. **Получение октогена через ДАПТ без промежуточного выделения ДАПТ:**
   14г уротропина и 6.2г ацетата аммония добавили к охлажденным до 5-10°С 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°С 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°С. Выход 27.7г (95%) с чистотой порядка 100%**. Следует отметить, что эта реакция может сопровождаться вспениванием нитросмеси и резким повышением температуры в результате окисления выделяющегося формальдегида азотной кислотой, поэтому в более поздних методах к нитросмеси добавляли расчетное количество мочевины для связывания формальдегида в диметилолмочевину.
   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°С. 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°С 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°С : затем при помешивании добавляют чуть больше 2 молей уксусного ангидрида на моль уротропина, уксусный ангидрид перед смешиванием также охладили до –30°С, температура повышается до 40-50°С. Для очистки ААНТ, реакционную массу нагревают до 130-140°С 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°С, 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°С 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°С. После первичного разогревания температуру смеси держат в пределах 120-130°С 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°С в струе воздуха на 20-30мин для удаления примесей. Затем температуру быстро поднимают до 140-150°С и убирают источник тепла. Добавляют небольшое кол-во ацетона и охлаждают. Охлажденный продукт промывают ацетоном и сушат при 100°С. Хранят в плотно укупоренной 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°С, предпочтительно 37°С. 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 удается завершить реакцию через 5 часов).

***- ДПТ- динитропентаметилентетрамин.**



Бесцв. кристаллический порошок, умеренно растворим в ацетоне и др. орг. растворителях. Нерастворим в холодной воде, но гидролизуется горячей. **t** пл. ок. 215°C. В пром-ти получают взаимодействием 85-90% 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^3. 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 T пл. 261°C.

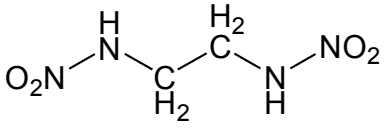
Литература:

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 – Piccatiny 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. V.I.Siele and others, Alternative procedures for preparing HMX. Propel. and Explos. 6, 67-73 (1981)
10. А.А. Ананьин, Ю.Н. Жуков, В.М. Янкилевич, О.М. Власов, Е.В. Соколов, А.Н. Жуков, В.Н. Аникеев, Б.В. Ларионов. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОКТОГЕНА РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ . ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК No 3 2007 .
11. Альманах "Бийский вестник". Гл. ред. В. Буланичев. 1-2 2009 (21-22) с. 90.
12. Взрывчатые вещества, пиротехника, средства инициирования в послевоенный период. Научное издание. Издательство «Гуманистика», М-СПб, 2001.
13. Патенты: US4767854, US6194571, US4338442, US3978046, US3978046, US6201117, US6214988, US4086228, US3979379, US3987034, US3297681, US3926953, US4785094, US4925936, US2678927, RU2198886

4.2.4 Этилендинитрамин, N,N'-динитроэтилендиамин, ЭДНА, haleite.

Физико-химические свойства:



Бесцветное кристаллическое вещество плохо растворимое в холодной воде (0.3 г /100 г при 25°С, 4.95 г /100 г при 75°С, 16.4 г / 100 г при 95°С), спирте (1.25 г /100 г при 25°С, 10.1 г /100 г при 75°С), 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°С, 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 инициирующей способностью). Во влажном виде сильно корродирует многие металлы, но не действует на алюминий и нержавеющую сталь. Токсичен, поражает ЦНС и нарушает кровообращение.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 175 - 178°С с разл. Термостойкость – 0.2% потеря массы при 100°С за 48 часов. **t** всп. 185°С. В сухом виде устойчив до 120°С. Чувствительность к удару по стандартной пробе (h=25 см и грузе 10 кг) 75-80% и 34см для груза 2.5кг (50%), тротил – 160 см, гексоген – 26см. Мин. инициирующий заряд 0.21г гремучей ртути или 0.13г азида свинца.

Энергетические характеристики:

Теплота образования -137.7ккал/кг. Энтальпия образования -165.3ккал/кг. Теплота взрыва 5.36 Мдж/кг. Скорость детонации 7750м/с при плотн. 1.55 г/см^3. Плотность 1.75 г/см^3. 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 мортире – 136-140% от тротила. Объем продуктов взрыва 908 л/кг.

Применение:

ЭДНА сочетает высокую способность взрываться посредством теплового инициирования 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). В США стал штатным ВВ в 1935г. Во 2 мир. войне применялся американцами в детонаторах (вторичный заряд, т.к. пр-во ЭДНА обходится заметно дешевле, чем пр-во тетрила), а также в литьевых смесях с тротилом для снаряжения боеприпасов под названием Ednatol (55:45 скорость детонации 7300м/с при плотн. 1.62 г/см^3). Компонент некоторых бездымных порохов (в кол-ве до 70%). Эвтектическая литьевая 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.

Получение:

1) Основное кол-во ЭДНА в пром-ти нарабатывалось нитрованием этиленмочевины* 98% азотной кислотой. При этом образуется динитроэтиленмочевина□□□**, которая легко разлагается кипящей водой до ЭДНА. Общий выход исходя из сырья для этилендиамина - 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°С. 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°С.
2) Нитрованием ацетильных, формильных, оксамидных и некоторых других производных этилендиамина***, 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 300частям 98% азотной кислоты небольшими порциями и при температуре ниже 10°С 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°С, а динитроэтиленмочевина добавляется небольшими порциями в течение 30-50мин в зависимости от вспенивания. По окончании добавления динитроэтиленмочевины, раствор нагревают до 96°С и выдерживают 15-25мин до прекращения выделения пены. Раствор охлаждают до 20°С 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°С.
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 этилендиамина прибавляют по каплям 40мл уксусного ангидрида, поддерживая температуру 40-50°С. 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°С. Реакционную жидкость охлаждают до 50°С, приливают равный объем ацетона и охлаждают до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы этилен-бис-ацетамида отфильтровывают и сушат при температуре не выше 100°С. Выход 20-25г. Т пл. 172-175°С.
   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°С.
   По окончании слива массу выдерживают 1час при этой температуре, в течение 30мин нагревают до 15-20°С и выливают в 300г льда. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают до нейтральной реакции промывных вод. Выход 25-30г. Т пл. 132-133°С.
   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°С. Выход 12-14г (80-95%) Т пл. 179-180°С.

*** -** этиленмочевина: **t** пл. 125 - 126°С, раств. в воде, спиртах, хлороформе. С водой может образовывать гемигидрат $(CH_2NH)_2CO \bullet 0.5H_2O$ **t** пл. 58°С. В пром-ти получают конденсацией двуокиси углерода с этилендиамином при высоких давлениях. В лаборатории может быть получена напр. нагреванием моноэтаноламина или этилендиамина с мочевиной. Возможен синтез из этиленгликоля и мочевины.

**** - Динитроэтиленмочевина**

Может также применятся 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°С 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).

*** **-** этилендиамин – бесцв. жидкость, с аминным запахом. **t** пл. 10.9°С. **t** кип. 117°С. Смешивается с водой, образует азеотропную смесь (81.9% Э, **t** кип. 119°С) С кислотами образует два ряда солей (динитрат этилендиамина – также ВВ см). Напрямую не нитруется ввиду высокой основности. Обычно получают продолжительным действием водного или жидкого аммиака на дихлорэтан при 100°С. Катализатор- соли меди (при отклонении от технологии возможна примесь ядовитого и канцерогенного этиленимина – разрушается тиосульфатами). Либо взаимодействием формальдегида, аммиака и синильной кислоты под высоким давлением в присутствии катализатора.

1. **Получение этиленмочевины в лабораторных условиях из этиленгликоля и мочевины:**
   Этиленгликоль и мочевину нагревают до образования полимера, который затем гидролизуют в автоклаве.
   388г мочевины присыпают к 100г этиленгликоля, предварительно нагретого до 140-150°С. Температуру поднимают до 180°С и выдерживают 3-3.5часа. В последующие 3часа температуру плавно поднимают с 180°С до 240°С и выдерживают при 240°С 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°С (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°С паром, однако выход тогда составит не более 40%.
2. **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°С, затем в течение 3часов температуру повышали до 160-180°С, вязкость смеси повышается и ее необходимо хорошо перемешивать. Затем ставят обратный холодильник, температуру поднимают до 240-250°С и выдерживают 1 час для разрушения полимера. По охлаждении 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.

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 – Piccatiny 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. Патенты: US3950196, US2684384, US2400288.

4.2.5 Нитрогуанидин, пикрит, NQ $(NH_2)C(=NH)NHNO_2$ (альфа - форма), $(NH_2)_2C=NNO_2$ (бета - форма)

Физико-химические свойства:

Бесцветное кристаллическое вещество плохо растворимое в хол. воде (0,44 г/100г при 20°С, 8,25 г/100г при 100°С), 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 α-нитрогуанидина из горячей воды могут образовываться длинные очень тонкие кристаллы, напоминающие "вату" с очень низкой кажущейся плотностью. β-нитрогуанидин выкристаллизовывается из горячей воды в виде скоплений тонких пластинок. β - форма при опр. условиях может переходить в α. α- форма имеет наибольшее практическое применение в пром-ти ВВ, чем β. В интервале температур 25-100°С β - форма растворима в воде лучше чем α на чем и основано их разделение. В горячей воде нитрогуанидин частично гидролизуется. Постепенно разлагается щелочами.

С водным гидразином, при нагревании образует нитроаминогуанидин (**t** пл. 182°С. Применяется как ВВ, С азотистой кислотой при 0°С образует нитрогуанилазид, при 70°С, нитроаминотетразол, обладающие св-вами ИВВ).

С сильными кислотами нитрогуанидин дает соли (напр. перхлорат **$(NH_2)(NO_2HN)C=NH\bullet HClO_4$** - **t** разл. 110-120°С. Плотность 1.932 г/см^3). Может образовывать довольно чувствительные соли серебра и ртути. Образует эвтектические литьевые смеси с АС и гуанидиннитратом используемые в качестве ВВ. Плотность 1.775 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Может самовоспламеняться выше 185°С, **t** пл. 246.7°С (с быстрым разл.) 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.

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 3.01 МДж/кг (730ккал/кг при 1.08г/см^3, 820ккал/кг при 1.58г/см^3). Энтальпия образования –92.5кДж/моль. Теплота образования -184.9.0ккал/кг. Фугасность 290-300 мл. Работоспособность в баллистической мортире 104% от тротила. 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^3, при повышении плотности – уменьшение скорости детонации. В зарядах большего диаметра от мощного инициатора - 8160м/с при плотн. 1.72 г/см^3.

Применение:

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 динитродиэтиленгликолем. Такие пороха имеют пониженную температуру горения, низкое разгарно-эррозионное действие на ствол оружия и при этом практически отсутствует вспышка при выстреле, однако при выстреле выделяется довольно большое кол-во серого дыма. В последние годы в связи с разработкой прогрессивных методов кристаллизации нитрогуанидина с целью получения компактных кристаллов, вещество начали активно использовать в малочувствительных ВВ.

Получение:

Получают взаимодействием олеума или конц. серной к-ты с нитратом гуанидина (α - форма) или нитрованием смеси сульфата* и аммоний-сульфата гуанидина (β - форма) нитрующей смесью, при выливании сернокислого раствора β - нитрогуанидина в воду – кристаллизуется α - 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 микрокристаллов нитрогуанидина округлой или эллиптической формы – напр. быстрым охлаждении 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°С, при этом тщательно перемешивают. Смесь становится молочно-белой и выпадает аморфный осадок. Когда выделение тепла прекратится, а кристаллы нитрата гуанидина полностью растворятся, добавляют 0.6 кг холодной воды со льдом, и оставляют при температуре около 0°С 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°С. После чего смесь охлаждают до 0°С, приливают нитросмесь, состоящую из 20мл конц. азотной кислоты и 10мл конц. серной кислоты. По окончании выделения бурых паров, смесь нагревают 1час в водяной бане, охлаждают и выливают в 300мл смеси льда с водой, фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из воды. Выход около 6г (ок. 25%).

*-Сульфат гуанидина может быть получен обработкой дициандиамида 75% серной кислотой при комнатной температуре или сплавлением мочевины с сульфаматом аммония (300г мочевины на 1148г сульфамата при 225-245°С 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 – Piccatiny 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

4.2.6 1,2-динитрогуанидин, DNG.$(NH_2)C(=NNO_2)NHNO_2$

Физико-химические свойства:

Вещество представляет собой бесцветные кристаллы, умеренно растворимые в воде (53г/л при 25°С, 125г/л при 45°С) и хорошо в некоторых орг. растворителях: ацетон, этилацетат (86г/л при 25°С, 166г/л при 45°С), плохо растворим в ароматических и хлорированных углеводородах. Со щелочами образует соли. Разлагается при выдержке в кислотах, более устойчив в серно-азотных нитросмесях. Плотность 1.885 г/см^3 (По другим данным 1.906г/см^3). При горячем прессовании (3000кг/см^2) с ацетоном получаются полупрозрачные шашки плотностью 1.86-1.88 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 169°С. Чувствительность к удару 22см (гексоген -32см). К трению — 90Н (гексоген -195Н, динитрамид аммония — 153Н). Критический диаметр детонации в 2 раза больше чем у гексогена.

Энергетические характеристики:

Энтальпия образования 0кДж/моль. Скорость детонации 9000м/с при плотн. 1.81 г/см^3, для смеси с 2.5% графита 9200м/с при плотн. 1.82 г/см^3.

Применение:

В последние годы был предложен в России для изготовления фугасных составов. Практическому применению мешает высокая кислотность.

Получение:

1. **Получение 1,2-динитрогуанидина нитрованием смесью азотной кислоты и азотного ангидрида:** 5г нитрогуанидина при интенсивном перемешивании и температуре -20°С 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.
2. **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°С 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%) Т пл. 169°С.

Литература:

1. Vitaliy I. Pepekin, Larisa M. Kostikova, German T. Afanas'ev. EXPLOSIVE PROPERTIES of 1,2-DINITROGUANIDINE Proc. of 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2004.
2. А.А. Астратьев, Д.В. Дашко, Л.Л. Кузнецов. Синтез и некоторые свойства 1,2-динитрогуанидина. Журнал органической химии. 2003. Т. 39. Вып. 4 с. 537.
3. M. Johansson, N. V. Latypov . 1,2-Dinitroguandidine (DNG) Synthesis and Optimization Proceedings of the Thirty-First International Pyrotechnics Seminar . July 11-16, 2004

4.2.7 Нитромочевина, нитрокарбамид, $NH_2CONHNO_2$

Физико-химические свойства:

Бесцветное кристаллическое вещество почти не растворимое в хол. воде, раств. в спирте, эфире. Выше 60°С с водой или в присутствии влаги легко разлагается с выделением **N_2O.** Раствор нитромочевины в воде или серной к-те представляет собой систему **$NH_2CONHNO_2$ = NH_2NO_2 + HNCO**. Для стабилизации вводят кислые добавки (сульфокислоты, щавелевую кислоту, бисульфаты и др.) Разлагается аммиаком и веществами щелочного характера. Плотность 1.68г/см^3. С металлами обр. взрывчатые соли, но обладающие меньшей или такой же чувствительностью как и сама нитромочевина.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 158 - 159°С (с разл.). Чувствительность к удару чуть меньше чем у тротила. Восприимчивость к детонации аналогична тротилу.

Энергетические характеристики:

По мощности взрыва превосходит тротил и нитрогуанидин. Фугасность 310 мл. Теплота образования –55.9ккал/моль. Энтальпия образования -642.5ккал/кг. Теплота взрыва 3.86 МДж/кг. Работоспособность в баллистической мортире 105% от тротила. Скорость детонации 4700 м/с при плотн. 1.0 г/см^3. Объем продуктов взрыва 853л/кг.

Применение:

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».

Получение:

Получают взаимодействием олеума или конц. серной к-ты с сухим нитратом мочевины:

Получение в лаборатории:

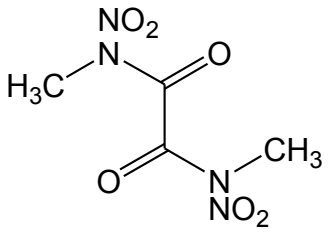
В 300 мл. конц. **H_2SO_4**, охлажденной ниже 0°С, небольшими порциями, при активном помешивании засыпают 200 гр. нитрата мочевины. Затем без выдержки выливают молочно-белую массу в 1л смеси льда с водой. Тонкий порошок фильтруют, тщательно отжимают, и еще влажным засыпают в кипящий этиловый спирт. Спирт охлаждают, кристаллы отфильтровывают и промывают холодным этанолом Т пл. 146-153°С. Хранят в емкости из темного стекла, не содержащего следов щелочи.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 33
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 10 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1983. U108.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p237
4. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 42.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 310
6. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 184

4.2.8 Динитродиметилоксамид, MNO, DNDMO

Физико-химические свойства:



Бесцветные кристаллы, не растворимые в воде, растворим в конц. азотной кислоте. Разлагается конц. серной кислотой, щелочами и продолжительным кипячением с водой. Очень медленно гидролизуется водой при температуре выше 40°С. Растворимость при 20°С г/100г растворителя: ацетон – 31.0г, этилацетат – 17.3г, хлороформ 10.6г, бензол 9.6г, этанол 0.74г. Образует эвтектики с 37% ТЭНа (плавится при 100.5 °С) и с пикриновой кислотой (плавится при 78.6 °С) Плотность 1.52 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 122-124°С. Не разлагается при нагревании до 100 °С в течение 30 дней. Стабильность в вакууме при 120 °С: 5г образец выделяет 5 мл газа за 5 часов. Чувствительность к удару 100см (тротил -70см). Менее чуствителен к мех воздействиям чем тротил, но более восприимчив к детонации.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 7130м/с при 1.33г/см^3. Фугасность 370мл. Теплота образования -74.5ккал/моль. Тест в баллистической мортире – 116% от тротила.

Применение:

Впервые получен в 1883г (Franchimont). На практике не используется из-за постепенного гидролиза при хранении, который сопровождается повышением кислотности. Тем не менее смеси с динитродиметилоксамидом обладают интересными свойствами, например сплав 30% динитродиметилоксамида и 70% ТЭН-а дает скорость детонации 8500м/с при этом смесь выдерживает тест на прострел винтовочной пулей.

Получение:

Получают взаимодействием диэтилоксалата с метиламином и последующим нитрованием конц. азотной кислотой или серно-азотными нитрующими смесями.

Получение в лаборатории:

Смешали 130г конц. серной кислоты, 167г 15% олеума и 100г азотной кислоты (плотн. 1.42), охладили до 20°С. К полученной смеси малыми порциями добавляли 60г диметиламинооксамида в течение часа, дали выдержку в 30 мин. Вылили в ледяную воду, промыли водой, высушили и перекристаллизовали из смеси хлороформа и петролейного эфира. Выход 98%.

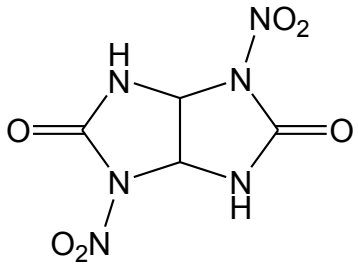
По другому методу диметилнитрамино оксамид нитровали серно-азотной смесью с содержанием 20% азотной кислоты свыше теоретического. Отработанная кислота должна содержать не более 12.5% воды. Выход 97%.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 34.
2. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1972. D1360.

4.2.9 1,4-динитроглиоксальуреид, 1,4-динитрогликолурил, DINGU

Физико-химические свойства:



Бесцветное кристаллическое вещество плохо растворимое в воде, и многих других растворителях, раств. в ацетоне, ДМСО и в конц. **HNO_3**. С ДМСО образует устойчивый сольват, с конц. **HNO_3** – легко разрушаемый водой с образованием очень мелких кристаллов, не пригодных для практического использования. Образует 3 изомера, 1,3-динитроглиоксальуреид хим. малостабилен и быстро разлагается при кипячении с водой. Другие изомеры гидролизуются лишь при продолжительном кипячении. DINGU бурно гидролизуется щелочами. Устойчив в воде и кислых растворах при обычной температуре. Плотность по данным французских исследователей 1.94 г/см^3. По данным рентгеноструктурного анализа 1.992 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Термически довольно стабилен – стабильность в вакууме 0.89мл/г газа при 130°С за 100ч. При воспламенении – легко загорается, и сгорает оставляя небольшое кол-во золы. **t** всп. 225-250°С. Чувствительность к удару 88-125 см в зависимости от размера кристаллов (тротил 148см, гексоген – 22см, груз 2.5кг).

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 7580м/с при плотн. 1.76 г/см^3, заряд диаметром 4мм, при дальнейшем уплотнении скорость детонации снижается и затухает, но в зарядах диаметром 41.3мм возрастает почти до максимальной. (Расчетная для макс. плотности - 8790 м/с). Энтальпия образования -42.3 ккал/моль. Бризантность по песочной пробе – 42.1г песка (тротил – 48г).

Применение:

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 70-80-х годах 20В ДИНГУ был предложен во Франции как малочувствительное ВВ. Чуть позже американскими исследователями было установлено, что чистый 1,4-динитроглиоксальуреид обладает большей чувствительностью чем заявлялось французами. Промышленное пр-во разработано и освоено во Франции в пилотных масштабах т. к. во Франции находится крупнейшее в мире производство дешевого глиоксальуреида. Первоначально был предложен 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^3. На данный момент применение DINGU носит скорее экспериментальный характер из-за наличия более дешевого и менее чувствительного аналога — HTO.

Получение:

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°С. От нестабильных изомеров очищают кипячением с водой.

1. **Получение в лаборатории:**
   К 100мл абсолютной азотной кислоты при комнатной температуре и перемешивании добавляли 10г глиоксальуреида. Смесь осторожно нагрели в водяной бане до 55°С и перемешивали 1час, а затем медленно вылили в 200мл кипящей воды. По окончании выделения газа смесь охладили до 0°С, отфильтровали осадок, промыли ледяной водой, этанолом и высушили.
2. **Получение в лаборатории с использованием 85% азотной кислоты:**
   4 кг глиоксальуреида растворили в 50л. 85% азотной кислоты. Смесь выдерживали при 65°С в течение часа. После чего добавили 50л воды и выдержали при 90°С еще час. Смесь охладили до 30°С, кристаллы отфильтровали, промыли холодной водой и высушили. Выход 5.4-5.7 кг (90-95%). Продукт представляет собой 1.4-динитроглиоксальуреид 99% чистоты.
3. **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°С, затем попадала во второй реактор где перемешивалась при 70°С в течение 30мин, после чего попадала в третий реактор где реакция завершалась при 25°С в течение 20мин. Выход сырого ДИНГУ составлял 90%. Продукт отфильтровывали, промывали холодной водой до pH =5, метанолом и сушили при 65°С Чистота продукта составляла 95.5%. Стабильность в вакууме 1.4 мл газа с грамма вещества за 100ч при 130°С. При кипячении с водой продукт терял 4% массы.

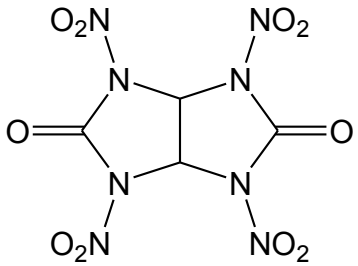
*-глиоксальуреид – **OC(HN)$_2$C$_2$H$_2$(NH)$_2$CO** бесцв. кристаллы практ. не растворимые в хол. воде. **t** пл. 218-226°С. Может быть получен нагреванием до 80-90°С в течение часа водного р-ра 1 моль 40% глиоксаля и 2.5 моль мочевины при pH~1.

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. M.M. Stinecipher and L.A. Stretz. Sensitivity and performance characterization of DINGU. Proceedings of Eighth Symposium (International) on detonation. 1985.
5. Патенты: US4211874, US4148674

4.2.10 Тетранитроглиоксальуреид, тетранитрогликолурил, SORGUYL, TENGU, 2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетраазабицикло(3,3,0)-октандион.

Физико-химические свойства:



Бесцветное кристаллическое вещество не растворимое в воде, но в виде тонкой суспензии за 4 часа полностью гидролизуется холодной водой. Бурно разлагается щелочами до солей тетранитраминоэтана. Разлагается горячим этанолом. Растворим в нитрометане. Плотность 2.02 г/см^3 (перекристаллизованного из нитрометана), техн. продукта –1.98 г/см^3. Легко прессуется. Частично разлагается при сплавлении с тротилом.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t нач. разлож. ок 100°С. **t** всп. ок. 200°С. Чувствительность к удару и трению несколько выше чем у ТЭНа.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 9150м/с при плотн. 1.95 г/см^3. Бризантность по песочной пробе – 61.9г песка (тротил – 48г, ТЭН - 62.7г). Энтальпия образования -33.5КДж/моль. Теплота взрыва 1330ккал/кг.

Применение:

Мощное ВВ, однако широкому применению препятствует недостаточная гидролитическая стойкость. Для производства в промышленности представляет малый интерес из-за указанных недостатков. Предложен для применения в детонационных шнурах. Возможно использование с термопластичными полимерами и флегматизаторами. Впервые получен в США в 1952г (Minsky).

Получение:

Получают с хорошим выходом избыточным нитрованием динитроглиоксальуреида, реже глиоксальуреида 100% **HNO_3** с обязательной добавкой фосфорного ангидрида или **N_2O_5** (5-50%) при комнатной температуре, выпавший осадок промывают безводным метиленхлоридом.

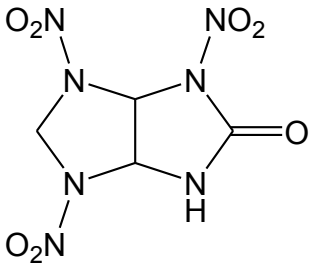
1. **Получение в лаборатории нитрованием глиоксальуреида азотной кислотой в присутствии уксусного ангидрида:**
   К 9мл. **$(CH_3CO)_2O$,** при интенсивном перемешивании, прилили 3 мл 98% **HNO_3**, выдержали 15 мин при 20°С (время необходимое для накопления **N_2O_5**), прибавили 0.6 г глиоксальуреида, перемешивали полчаса при 20°С, и 2 часа при 30°С. Выпавший осадок отфильтровали и промыли сухим дихлорэтаном. Выход 72%.
2. **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°С под обратным холодильником 1час. Смесь охладили до 0°С 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. 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. Патент US4487938

4.2.11 2,4,6-тринитро-2,4,6,8-тетрааза-бицикло[3.3.0]октан-3-он, HK-55

Физико-химические свойства:



Бесцветное кристаллическое вещество. В воде не растворим, при обычной температуре устойчив к гидролизу. Медленно разлагается кипящей водой. Легко разлагается щелочами. Плотность 1.905 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 196-197°С. Чувствительность к удару для груза 2.5кг - 61см, по другим данным 80см (Октоген — 32см).

Энергетические характеристики:

По оценкам зарубежных специалистов импульс составляет 100% от октогена. Является эквивалентом октогена по мощности.

Применение:

В настоящее время в полупромышленном масштабе нарабатывается в США и во Франции. Используется как малочувствительная, альтернатива октогену.

Получение:

Получают конденсацией метилен-бис-формамида с глиоксалем, затем полученное вещество реагирует с мочевиной в присутствии конц. соляной кислоты. На завершающем этапе образовавшийся гидрохлорид нитруют смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида. В другом варианте синтеза с целью повышения выхода целевого продукта гидрохлорид подвергают действию нитрита натрия, а затем только нитруют.

Получение в лаборатории:

Получение метилен-бис-ацетамида: Смесь 560г формамида и 70г уротропина нагревали в течение 5 часов при температуре 140°С. Полученный раствор охладили до 0°С, отфильтровали осадок и промыли его 90г формамида. Продукт перекристаллизовали из этанола. Выход 162г.

Получение 1,3-диформил-4,5-дигидроксиимидазолидина: К 9.8г 30% глиоксаля добавили 7.7 г метилен-бис-формамида и 10г воды. РН установили около 8, смесь перемешивали 4 часа, затем выдержали 3-4 дня при 5°С, заморозили до -12°С и подвергли оттаиванию. Выпавшие кристаллы отфильтровали. Выход 55%.

Получение 2-оксооктагидроимидазо[4,5-d]имидазола дигидрохлорида: К раствору 3.5г мочевины в 14 мл конц. Соляной кислоты, охлажденному до 10-15°С, порциями добавляли 1,3-диформил-4,5-дигидроксиимидазолидин в количестве 8г. Смесь перемешивали 2 часа, желтый осадок промыли этанолом. Выход 4.0г (40%).

К 30мл уксусного ангидрида при перемешивании и интенсивном охлаждении добавили 19.5мл 90% азотной кислоты. Раствор охладили до 4°С и к нему в течение 20 минут прибавляли малыми порциями 6г дигидрохлорида, полученного на предыдущем этапе. Температуре смеси не давали

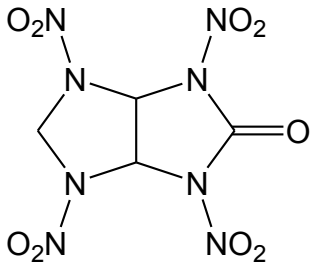
подниматься выше 7°C. Смесь оставили на ночь при комнатной температуре и перемешивании. Суспензию охладили до 4°C и осторожно вылили в 200мл снега. Осадок отфильтровали и промыли 300мл воды. Высушили под вакуумом, получив 5.62г (72%) мелкокристаллического продукта. Перекристаллизация из ацетонитрила дала 3.84г (49%) очищенного продукта.

Литература:

1. Gordon Boezer, L. Kirk Lewis, Raymond F. Walker. Handbook of energetic materials for weapons systems including ballistic and cruise missiles. Institute for defense analyses. 1995.
2. P.F.Pagoria, A.R.Mitchell and others. Nitroureas II. Synthesis, of bicyclic Mono- and Dinitrourea. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 21, 14-18 (1996).
3. Vayalakkavoor T. Ramakrishnan, Murugappa Vedachalam, and Joseph H. Boyer . Dense Compounds of C, H, N, and O Atoms: II [l]. Nitramine and Nitrosamine Derivatives of -2-oxo- and 2-Iminooctahydroimidazo- [4,5-d]-imidazole . Heteroatom Chemistry . Volume 2, Number 6, 1991 .
4. C. W. Sauer, R. J. Bruni, J. Am. Chem. SOC.,77, 1955, 2559.
5. S. L. Vail, C. M. Moran, H. B. Moore, R. M. H Kullman, J. Org. Chem., 27, 1962, 2071.

4.2.12 Тетранитросемиглиоксальуреид, кето-бициклооктоген, К-55, 2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетраазабицикло(3,3,0)-октанон-3

Физико-химические свойства:



Бесцветное кристаллическое вещество. В воде не растворим, но легко разлагается в кипящей. Устойчивость к гидролизу достаточна для практического использования. Плотность 1.954 г/см^3, по последним данным французских исследователей существует полиморфная форма с плотностью 1.98-2.00 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

По термостойкости превосходит гексоген. Чувствительность к удару для груза 2.5кг - 30-35см, по другим данным 40см (Октоген — 32см).

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 9200м/с при плотн. 1.96 г/см^3. Бризантность по касту 5.6мм (Октоген — 5.4мм). Фугасность 500мл. Теплота образования +23кДж/моль. По оценкам зарубежных специалистов импульс составляет 102-105% от октогена.

Применение:

Предположительно впервые был получен в 70-х — 80-х годах в Китае. В конце 80-х китайской технологией изготовления заинтересовались в США, в начале 90-х в США началось полупромышленное производство на фирмах Thiokol и Ensign Bickford. В настоящее время в промышленном масштабе нарабатывается в США и во Франции. Используется как менее чувствительная, но более мощная альтернатива октогену в специальных боеприпасах.

Получение:

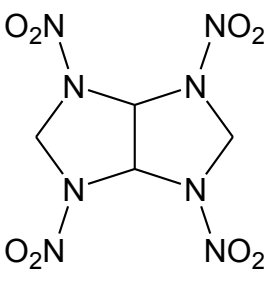
Получают конденсацией метилен-бис-формамида с глиоксалем, затем полученное вещество реагирует с мочевиной в присутствии конц. соляной кислоты. На завершающем этапе образовавшийся гидрохлорид нитруют смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида.

Может быть получен нитрованием НК-55 смесью уксусного ангидрида с 100% азотной кислотой при 0°C, и последующей выдержкой при комнатной температуре в течение 20ч. Выход 86%.

Литература:

1. Gordon Boezer, L. Kirk Lewis, Raymond F. Walker. Handbook of energetic materials for weapons systems including ballistic and cruise missiles. Institute for defense analyses. 1995.
2. P.F.Pagoria, A.R.Mitchell and others. Nitroureas II. Synthesis, of bicyclic Mono- and Dinitrourea. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 21, 14-18 (1996)
3. Vayalakkavoor T. Ramakrishnan, Murugappa Vedachalam, and Joseph H. Boyer . Dense Compounds of C, H, N, and O Atoms: II [l]. Nitramine and Nitrosamine Derivatives of -2-oxo- and 2-Iminooctahydroimidazo- [4,5-d]-imidazole . Heteroatom Chemistry . Volume 2, Number 6, 1991.

4.2.13 Бициклооктоген, БЦО, 2,4,6,8-тетранитроазабицикло-[3,3,0]-октан, цис-1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо-[4,5-d]-имидазол, ВСНМХ.



Физико-химические свойства:

Бесцветное кристаллическое вещество, не растворимое в воде. Разлагается щелочами и кислотами, причем скорость разложения выше чем для октогена или гексогена.

Растворимость: Ацетон 25г/100мл (20°C), 28.9г/100мл (40°C), ДМСО 94.6г/100мл (20°C), 102.5г/100мл (40°C), 133.3г/100мл (80°C), Ацетонитрил:

10.5г/100мл (20°C), 13.7г/100мл (40°C), 22.7г/100мл (80°C), Этилацетат: 10.5г/100мл (В интервале 20-80°C). Плотность 1.87 г/см^3. (1.92 г/см^3 при 150К).

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t нтр 227°C. **t** пл 239°C с разл. Чувствительность к удару и трению, нижний предел 50мм (2кг), 2500кгс/см^3. (Для октогена в тех же условиях 70мм и 2000кгс/см^3). По другим данным чувствительность к удару H50=2.98Дж (ТЭН — 2.9Дж, гексоген — 5.58Дж, октоген — 6.37Дж), к трению — 88Н (ТЭН — 88Н, гексоген — 152Н, октоген — 95Н).

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 8700м/с при плотн. 1.77 г/см^3. Теплота взрыва 5.76МДж/кг (гексоген — 5.48МДж/кг, октоген — 5.53МДж/кг, ТЭН — 5.73МДж/кг). Теплота образования 49.3ккал/моль. Согласно оценкам зарубежных специалистов суммарная эффективность БЦО на 1% превышает эффективность октогена.

Применение:

Предположительно впервые был получен в 70-х — 80-х годах в Китае. В 80-ые годы считался весьма перспективным высокоплотным ВВ, однако после синтеза в 1987г через разработанный в США пятистадийный метод (этот синтез описан в патенте US5569032 от 1997г), было обнаружено, что реальная плотность уступает октогену, после чего интерес к веществу угас. В эти же годы, в СССР был разработан альтернативный двухстадийный метод, однако в производство БЦО не пошло по экономическим соображениям. В начале 21 века были опубликованы основы двухстадийного синтеза, после чего производство БЦО было развернуто в Чехии. По расчетам промышленное производство БЦО по этому методу должно обходится несколько дешевле производства октогена по уксусноангидридному методу. Вещество перспективно в качестве компонента мощных пластичных ВВ с малым критическим диаметром детонации и как высокоэнергетическая добавка к порохам. В модельной смеси с 9% пластификатора, состоящего из 25% полиизобутилена, 59% диоктилсебацината и 16% масла НМ46 скорость детонации составляет 8270м/с при 1.66г/см^3. (для смесей 9% этого пластификатора с гексогеном, октогеном и гексанирогексаазаизовюрцитаном были получены скорости детонации соответственно: 8050 при 1.61г/см^3,8320 при 1.67г/см^3,8600 при 1.77г/см^3).

Получение:

Двухстадийный синтез включает в себя конденсацию водного формальдегида с сульфаматом калия при pH 3.5-0.5 при охлаждении, в полученный раствор метиленбисаминосульфоната калия добавляют водный глиоксаль. В результате получают тетракалиевую соль 2,4,6,8-тетраазабицикло-[3,3,0]-октан-2,4,6,8-тетрасульфокислоты с выходом до 94%. Её отделяют и нитруют серно-азотной нитрующей смесью при температуре -35--30°C, затем разбавляют льдом, фильтруют и перекристаллизовывают. Выход 60-70%. При снижении кислотности нитрующей смеси можно проводить нитрование при температурах порядка 0-5°C.

Получение в лаборатории:

К раствору 135г сульфамата калия в 120мл воды при pH 5.5-6.0 и температуре 55°C в течение 1 часа по каплям добавляют смесь 47.5 г 40% глиоксаля и 43.5г 37% формалина. Смесь перемешивают в течение 7-9 часов при 50°C, контролируя pH, который не должен упасть ниже 3. При приближении pH к 3, добавляют небольшое количество гидрокарбоната калия. По завершении реакции раствор охлаждают до -10°C, промывают 100мл ледяной воды и 200 мл ацетона. После сушки получают 123г тетракалиевой соли 2,4,6,8-тетраазабицикло-[3,3,0]-октан-2,4,6,8-тетрасульфокислоты (выход 84%).
К 40мл 97.5% азотной кислоты, охлажденной до -30°C, в течение 20 минут при перемешивании малыми порциями добавляют 10г полученного продукта в смеси с 0.1г мочевины. По окончании дозирования смесь выливают в лед. Выпавший БЦО промывают водой до нейтральной реакции, а потом диэтиловым эфиром. После чего перекристаллизовывают из ацетона. Выход 48%. При одновременном дозировании азотной кислоты и тетракалиевой соли 2,4,6,8-тетраазабицикло-[3,3,0]-октан-2,4,6,8-тетрасульфокислоты удается получить выход 68%.
Другой вариант нитрования:
К смеси 70мл 99.5% азотной кислоты осторожно добавляют 30г фосфорного ангидрида. Смесь охлаждают до 0°C, вносят 100мл метиленхлорида (для разжижения реакционной массы), а затем малыми порциями 20г калиевой соли и 0.2г мочевины. Смесь перемешивают 35 минут при температуре 0°C, метиленхлорид отделяют, а остаток выливают в лед. Осадок промывают ледяной водой до нейтральной реакции, сушат и перекристаллизовывают из ацетона. Выход 60%.

Литература:

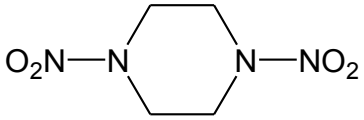
1. Dusan Klasovity etc. cis-1,3,4,6-Tetranitrooctahydroimidazo-[4,5-d]imidazole (BCHMX), its properties and initiation reactivity . Journal of Hazardous Materials 164 (2009) 957-961.
2. Sysolyatin, S. V. Sakovich, G. V. Chernikova, Y. T. Surmachev, V. N. Lobanova, A. A. Synthesis of Polycyclic Nitramines by Nitration of Condensation Products of Glyoxal and Formaldehyde with

Sulfamic Acid Salts. INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE- FRAUNHOFER INSTITUT FUR CHEMISCHE TECHNOLOGIE. 2006, CONF 37, pages P 141.
3. А.А. Лобанова, З.В. Орлова. Химия Энергоемких Соединений. Учебное пособие. Бийск 2006.
4. Ahmed Elbeih, Jiri Pachman etc. Detonation Characteristics of Bicyclo-HMX and HNIW with Two Different Binders Proc. of 13th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice. 2010.
5. Патенты US5569032, CZ302068.

4.2.14 1,4-Динитропиперазин, дазин.

Физико-химические свойства:

Хорошо раств. в горячем ксилоле, умеренно – в ацетоне, плохо – в воде.



Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 215°C с медленным разл.

Энергетические характеристики:

Фугасность 114% от тротила. Теплота образования 13.3ккал/моль. Мощность в баллистической мортире 107% ТНТ.

Применение:

Применяется как компонент баллиститных ракетных топлив для понижения скорости горения, увеличения прозрачности продуктов сгорания, а также как агент, повышающих эффективность действия баллистических модификаторов.

Получение:

Получают нитрованием пиперазина смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида в присутствии хлорида аммония.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5 – Piccatiny 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

4.2.15 Диэтанолнитраминдинитрат, Ди-(2-нитроксиэтил)-нитрамин, β,β'-динитрооксидиэтилнитрамин, ДИНА, $O_2NN(CH_2CH_2ONO_2)_2$

Физико-химические свойства:

Бесцветное кристаллическое вещество плохо растворимое в воде, раств. в ацетоне, горячем спирте, уксусной к-те. Легко разлагается конц. H_2SO_4 и щелочами, особенно энергично при нагревании. Медленно разлагается кипящей водой. Слаболетуч. Плотность 1.67 г/см^3. Плотность литого – 1.658 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 52.5°C. **t** разлож. 165°C. Чувствительность к удару свежеприготовленного ДИНА – 44% для груза 10кг и высоты 25см. После хранения – ок 80%. Менее восприимчив к инициирующему импульсу чем тетрил, но более чувствителен к удару.

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 5.23 МДж/кг (1070ккал/кг при 0.8г/см^3, 1200ккал/кг при 1.55г/см^3). Теплота образования -78.1 ккал/моль. Энтальпия образования -274.4ккал/кг. Скорость детонации 7350 при 1.47 г/см^3 и 7730м/с при плотн. 1.6 г/см^3. Бризантность по песочной пробе -55.3г (тротил – 48, тетрил – 54.7). Фугасность 480мл. Работоспособность в баллистической мортире 142% от тротила. Объем продуктов взрыва 924л/кг.

Применение:

Впервые был получен в 1942г (Wright), а в 1944г началось опытное производство в США. 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.

Получение:

Получают нитрованием диэтаноламина смесью белой конц. HNO_3 и $(CH_3CO)_2O$ в присутствии соляной кислоты или ее солей (в их отсутствии выход резко снижается) при 5 - 40°C в течении 10мин. Выход ок. 90%. На 1 моль диэтаноламина берется 3.4 моль $(CH_3CO)_2O$ и 3.2 моля HNO_3. Смесь разбавляют водой, кристаллы отфильтровывают, промывают водой и слабым р-ром щелочи. Отжимают, обрабатывают кипящей водой и перекристаллизовывают из ацетона.

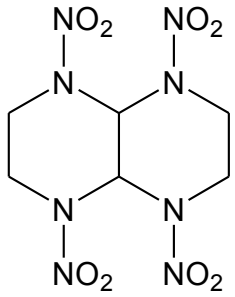
1. **Получение в лаборатории:**
   В колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром и двумя капельными воронками, заливают 204г уксусного ангидрида. Отдельно в стаканчике 0.5г нитруемого диэтаноламина насыщают сухим хлористым водородом до нейтральной реакции и полученный раствор выливают в уксусный ангидрид. При работающей мешалке и температуре 30-35°С в колбу приливают из двух капельных воронок одновременно 10г диэтаноламина 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 теплому 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 диэтаноламина. Затем одновременно из 2х капельных воронок добавляют 1 моль диэтаноламина и 3.2 моля 98% азотной кислоты в течение 45 мин при 5-15°С, с такой скоростью, чтобы предотвратить накопление в реакционной смеси свободного диэтаноламина. По окончании добавления реагентов реакционную смесь нагревали до 40°С 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°С. 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 – Piccatiny 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 углеводородов и других органических соединений. Изд. второе. М. 1956 стр. 326.

4.2.16 Транс-1,4,5,8-тетранитро-1,4,5,8-тетраазадекалин,TNAD

Физико-химические свойства:



Бесцв. кристаллы. Раств в циклогексаноле, ацетоне и др. Может быть перекристаллизован из ДМФА. Плотность 1.80 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. ок. 233°С с разл. **t** начала разл. ок. 200°С. Чувствительность к удару 40 см для груза 2.5 кг, по другим данным чувствительность аналогична октогену, но менее чувствителен к трению.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 7775м/с при 1.64 г/см^3. Теплота образования +17.5ккал/моль. Теплота взрыва 1200ккал/кг.

Применение:

Предложен в качестве ВВ и компонента порохов. Во Франции производится в опытном масштабе и исследуется как компонент малочувствительных ВВ средней мощности.

Получение:

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_3**, и уксусного ангидрида. Возможно также прямое нитрование при –10°С - 0°С

1,4,5,8-тетраазадекалина смесью **HNO_3** и **N_2O_5** или **P_2O_5** в дихлорэтане с выходом до 85%. Перекристаллизовывают из горячего ДМФА.

Известен также способ получения путем конденсации этиленбиссульфамата калия с глиоксалем и последующего нитрования серно-азотной нитрующей смесью.

Литература:

1. А.А. Лобанова, З.В. Орлова. Химия Энергоемких Соединений. Учебное пособие. Бийск 2006.
2. 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)
3. Патенты: US4443602, DE19501377, RU2144532

4.2.17 2-нитроимино-5-нитро-гексагидро-1,3,5-триазин, NNHT

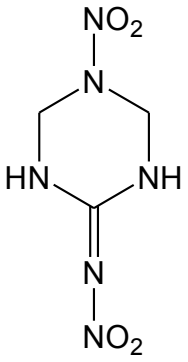
Физико-химические свойства:

Бесцв. кристаллы, нераств. в хол. Воде. Хим. весьма инертен. Плотность 1.75 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 207°C с разл. 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). Чувствительность к удару 80-95 см для груза 2 кг (гексоген 32см). По более новым данным – чувствительность на уровне ТЭН-а. Малочувствителен к трению.

Энергетические характеристики:



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.

Применение:

Предлагался как компонент порохов.

Получение:

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:

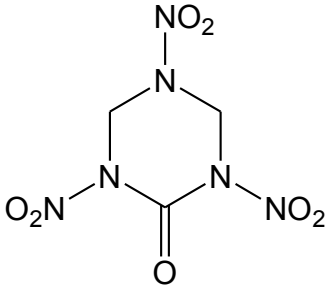
В трехгорлую 1л колбу, снабженную термометром и мешалкой налили 750 мл 37% соляной кислоты. Добавили 41.25г нитрогуанидина и перемешивали до растворения. 100г уротропина добавляли несколькими порциями в течение 12мин. Смесь оставили перемешиваться на ночь. Выпавшие белые кристаллы отфильтровали, промыли 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 нитросмесь 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 0-5°C 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. 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. Патент US4937340

4.2.18 2,4,6-тринитро-2,4,6-триазациклогексанон, KETO-RDX, K-6, TNTC



Физико-химические свойства:

Белый кристаллич. порошок, растворим в нитрометане, лед. уксусной к-те, ацетонитриле, этилацетате и др. В воде нерастворим. К гидролизу гораздо устойчивее, чем аналогичные производные динитромочевины типа тетранитроглиоксальуреида. Потеря массы в воде при 25°C 1% в день, при 100°C полностью разлагается за 30мин. Плотность 1.932 г/см^3. По другим данным плотность 1.97 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. ок. 195°C с разл. Чувствительность к удару 9 см для 2 кг. По другим данным H50 = 15 см для груза 2.5кг (октоген -32см).

Энергетические характеристики:

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 измеренная скорость детонации 8814 м/с при 1.85 г/см^3. На 4 % более эффективное ВВ чем октоген.

Применение:

Предложен как высокоэнергетическое, мощное ВВ, как компонент ракетных порохов и бездымных газогенерирующих композиций. Широкому применению мешают высокая чувствительность к удару и недостаточная стойкость к гидролизу, тем не менее сообщалось о строительстве пилотного производства в США в начале 90х.

Получение:

Получают:

1) Конденсацией между трет-бутиламином, мочевиной и формальдегидом. Полученный 4-бутилтетрагидро-1,3,5-триазин-динон обрабатывают конц. **HNO_3** в присутствии **N_2O_5** 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_3**. (В качестве субстрата нитрования можно использовать NNHT)
3) Известен метод получения нитрованием соли уротропина и динитромочевины* и нитрование динитропентаметилентетрамина (ДПТ) в присутствии динитро- или нитромочевины.
4) 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^3) добавили 21г олеума (20%) и при -5-0°C 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°C. Осадок отфильтровали, промыли спиртом, эфиром и сушили при комнатной температуре. Выход 19.8г (56%). t пл. 98C.

14.12г полученной соли прибавляли при перемешивании и -5-0°C к 24мл смеси равных весовых количеств серной и азотной кислот. После перемешивания в течение 30мин при 20°C, реакционную смесь выливали в 40г льда с водой. Осадок отфильтровали и промывали холодной водой, спиртом, эфиром и сушили при комнатной температуре. Выход 8.4г (89%) T пл. 170-180°C. (200-201°C из нитрометана).

***- Динитромочевина $OC(NHNO_2)_2$**

Белые кристаллы, хорошо растворимые в воде, вещество довольно быстро разлагается в водной среде с обр. нитрамида: **$OC(NHNO_2)_2 + H_2O => 2NH_2NO_2 + CO_2$** 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°C, однако плохо очищенный может самовоспламеняться и при комнатной темп-ре. Плотность 1.98 г/см^3. Представляет интерес как источник фрагмента нитрамида в синтезе энергоемких соединений.

Получение в лаборатории: Осторожно смешали 13.2 мл 100% **HNO_3**, и 10.9 мл 95% **H_2SO_4**. Охладили до 0°C, добавили 3 г мочевины и оставили на 30 мин, не позволяя температуре подниматься выше 5°C. Кристаллы отфильтровали на стеклянном фильтре и промыли 5 раз по 5 мл. трифторуксусной к-ты. Выход 5 г.

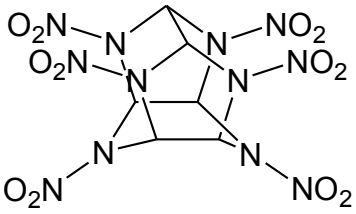
Литература:

1. А.С. Ермаков и др. Использование сульфамата калия в синтезе гетероциклических нитраминов. Химия гет. соед-ий. 1994. №8 –С1129-1132.
2. N. Sikder, N.R. Bulakh, A.K. Sikder, D.B. Sarwade. Synthesis, characterization and thermal studies of 2-oxo-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane (Keto-RDX or K-6) Journal of Hazardous Materials A96 (2003) 109–119.
3. 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

4. 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
5. Patrick Goede, Niklas Wingborg, Helena Bergman and Nikolaj V. Latypov. Syntheses and analyses of N,N'-dinitrourea. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 26, 17-20 (2001)
6. 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)
7. Henryca Boniuk, Witold Pilecki, Tomasz Stawinski, Michal Syczewski. New metod of synthesizing K-RDX using dinitrourea (DNU). Proc. of 31th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2000.
8. Патент: US5391736

4.2.19 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]додекан, гексанитрогексаазаизовюрцитан, HNIW, CL-20

Физико-химические свойства:



На данный момент изучено 5 полиморфных модификаций HNIW (α,β,γ,ε,ζ), различающихся по чувствительности и плотности (α – 1.97г/см^3, β – 1.99г/см^3, γ – 1.92г/см^3, ε – 2.044г/см^3). По последним исследованиям плотность ζ — формы, существующей в условиях сверхвысоких давлений ниже чем у ε – формы. 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 щелочных металлов. Имеются сообщения о возможности образования комплексов с металлами оболочки бореприпасов. В водном растворе щелочей разлагается значительно быстрее гексогена. Плотность ε-формы в массе 2.038 г/см^3.

α-форма может быть получена перекристаллизацией из смеси ацетона и воды (9:91 по объему)

β-форма может быть получена перекристаллизацией из смеси ТГФ и метиленхлорида (9:91 по объему)

γ-форма форма может быть получена перекристаллизацией из ксилола при 130-140°С.

ε-форма форма может быть получена перекристаллизацией из этанола или смеси уксусной кислоты с этилацетатом.

При перекристаллизации из 70% **HNO_3** образует гемигидрат альфа-формы (**t** пл. 260°С).

Для получения ε-формы обычно проводят кристаллизацию, медленно выливая раствор HNIW в этилацетате или в ацетоне в толуол в присутствии затравки — заранее полученных кристаллов ε-формы.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 228-232°С с разл. Вакуум тест 0.4см^3/г за 193ч при 100°С. Чувствительность к удару кристаллов ε -формы 3-5мкм 21 см для груза 2.5 кг (у октогена 32см). По др. данным 24.2см для груза 2 кг (Октоген – 26 см, ТЭН-12см). Чувствительность β- формы -14см (октоген -26см)

Табл. 21 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	Чувствительность к удару Н50, Дж	Чувствит. к трению Н50, Н	Крит. диаметр, мм
ТЭН	50	100	150	2.90	44	0.22
гексоген	70	72	270	5.58	120	0.48
октоген	50-70	80	250-270	6.37	95	0.55
HNIW*	<50	80	100	1.81	64	0.20
БЦО	50	-	250	2.98	88	-

* - для малочувствительного HNIW, полученного особым методом кристаллизации чувствительность к удару Н50 составляет 10.8 Дж, а к трению 69Н.

Энергетические характеристики:

Наиболее мощное бризантное ВВ из применяющихся на практике. Скорость детонации 9440 м/с при 1.96г/см^3. 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^3 (аналогичная смесь с октогеном имеет 8760 м/с при 1.822г/см^3). Метательная способность 106-113% по октогену.

Применение:

Впервые был получен в 1986г (Nielsen). В США, Франции, Швеции, Индии освоено полупромышленное и промышленное пр-во с тенденцией к постепенному наращиванию. В России с 2002г существует опытное производство, с 2007г начато строительство опытно-промышленной установки. Используется как ВВ (в смеси с полимерами), высокоэнтальпийный 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, т.е. с учетом более высокой плотности Cl-20 бронепробиваемость в тех же габаритах может быть увеличена на 25%. Широкому применению препятствует высокая стоимость продукта, однако уже используется в последних модификациях управляемых противотанковых ракет JAVELIN и LOSAT, где стоимость ВВ и топлива не имеет решающего значения. В США используется в боеприпасах и при прострелке нефтяных скважин с 2005г. Стоимость по состоянию на 2007г ок. 100 долл./фунт (в середине 90-х — ок. 400долл./фунт).

Основным недостатком HNIW является его высокая цена, связанная с необходимостью использования и регенерации палладиевого катализатора вместе с генератором водорода. Проводятся работы по изысканию новых, более дешевых методов синтеза, без использования стадии дибензилирования на палладиевом катализаторе. Другим недостатком является способность образовывать соединения включения с кислотами, входящими в нитросмесь. От них невозможно полностью избавиться при перекристаллизации и существует возможность их выделения при хранении. Кроме того, получить чистый продукт достаточно сложно, обычно он получается загрязненным недонитрованными производными гексаазаизовюрцитана.

Получение:

В настоящее время получают конденсацией глиоксаля с бензиламином в присутствии ацетонитрила и муравьиной к-ты, затем гексабензилгексаазаизовюрцитан обрабатывают уксусным ангидридом под давлением водорода в присутствии гидроксида палладия, адсорбированного на угле и ДМФА (в автоклаве). Полученное тетраацетил-дибензил производное дибензилируют в среде муравьиной кислоты для замещения оставшихся бензиловых групп **-CHO** группами. Затем продукт нитруют конц. **HNO_3** 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_3/H_2SO_4**. В настоящее время во всех ведущих странах проводится поиск альтернативного синтеза без стадии дибензилирования.

Получение в лаборатории:

Получение HBIW: 72.5г 40% раствора глиоксаля по каплям и в течение часа при температуре ниже 20°C добавляли в смесь 118г бензиламина, 100мл воды, 5.76 г 88% муравьиной кислоты и 1100мл ацетонитрила. После отстаивания 17 часов при 25°C смесь была отфильтрована и промыта ацетонитрилом. Выход 81.3%.

Получение TAIW: Смесь HBIW (150г), уксусного ангидрида (500мл), 37.5г угля с адсорбированной гидроокисью палладия (20%) и 4.2г бромбензола поместили в 2.5л автоклав и выдерживали при комнатной температуре под давлением водорода 50psi в течение 18 часов. TAIW экстрагировали при помощи 2-х 2 литровых порций горячего хлороформа. После концентрации получили 69г TAIW (Выход 63.2%)

Получение TAIW(NO)2:

5г TAIW добавили к 25мл жидкой четырехокиси азота, содержащей 1 мл воды (автоклав помещен в ледяную баню). После выдержки при 25°C в течение 3 часов, реакционную массу опять охладили до 5°C. Автоклав открыли и после испарения излишков тетраоксида азота содержимое нагрели до 60°C. Кристаллическую массу промыли холодным этанолом. Выход 2.96г (77.5%).

Получение HNIW:

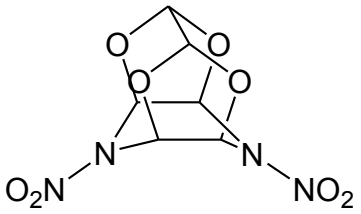
1г продукта с предыдущей стадии постепенно добавили к 20мл 99% азотной кислоты при 25°C, после чего прилили 4мл серной кислоты. Температура выросла до 40°C. Смесь нагрели до 80°C и выдержали в течение 2 часов. Смесь охладили и вылили в лед. Выход 1.02г HNIW (89.7%). Продукт содержит от 3 до 5% примесей.

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. 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^{5,9}.0^{3,11}]dodecanes from Glyoxal and Benzylamines. J. Org. Chem. 1990, 55, 1459-1466
5. 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.
6. С.В.Сысолятин, А.А. Лобанова, Ю.Т. Черникова, Г.В. Сакович. Методы синтеза и свойства гексанитрогексаазаизовюрцитана. Успехи химии 74 (8) 2005 с 830.
7. Erica von Holtz and others. The solubility of ε-Cl-20 in selected materials. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 19, 206-212 (1994)
8. Si-Ping Pang, Yong-Zhong Yu, Xin-Qi Zhao. A novel synthetic route to hexanitrohexaazaisowurtzitane. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 30, No.6 (2005)
9. 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.
10. 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.
11. Альманах "Бийский вестник". Гл. ред. В. Буланичев. 1-2 2009 (21-22) с. 93.
12. Svatopluk Zeman, Ahmed Elbeih, Zbynek Akstein. Study of Several Plastic Bonded Explosives Based on Cyclic Nitramines. Chinese Journal of Energetic Materials, Vol. 18, No. 5, 2010 (518-522).
13. Патенты: RU2252925, US5693794, US6160113, US6391130, US5874574, US5723604, US6297372, FR2855174, US5723604, EP1327633, RU2199540, RU2266907, US7279572, US7875714.

4.2.20 4,10-динитро-2,6,8,12-тетраокса-4,10-диазатетрацикло-додекан, динитродиазатетраоксоизовюрцитан, TEX, DTIW

Физико-химические свойства:



Светло-желтые кристаллы. При промывке кислотами — белые. Нераств. в воде. Растворим в ацетонитриле, ацетоне, **HNO_3**, ДМСО и ДМФА, нерастворим в дихлорэтане и дихлорметане. Плотность 1.99 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. ок 250°C с разложением, довольно маловосприимчив к детонации и термостоек. Чувствительность к удару 350 см (тротил – 100см, НТО – 120см). По другим данным чувствительность к удару по Касту более 177см (ТЭН — 12см, гексоген -35см, тротил — 80см).

Энергетические характеристики:

Теплота образования –106.5 ккал/моль. Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 8665м/с и 37 Гпа. Прессованная смесь из 95% TEX и 5%GAP имеет скорость детонации 6840 м/с при 1.67 г/см^3, 7303 м/с при 1.871 г/см^3 (заряд диаметром 1 дюйм). Теплота взрыва 4.46 МДж/кг (НТО – 3.987МДж/кг, тротил – 3.98-4.23МДж/кг, гексоген – 5.41-5.54 МДж/кг).

Применение:

Малочувствительное ВВ. На данный момент обосновано применение в малочувствительных взрывчатых составах, литьевых смесях и порохах. Широкому применению мешает низкий выход и наличие более дешевых освоенных аналогов типа НТО. Кроме того вещество было признано «слишком» малочувствительным.

Получение:

Получают нитрованием 1,4-производных 2,3,5,6-тетрагидроксипиперазина (получают взаимодействием глиоксаля с амидами, сульфонамидами и др.) смесью 90% **HNO_3**, и **H_2SO_4** или олеума при 60°C в присутствии мочевины. Выход обычно не более 30%. 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°C, 930 г формамида добавляли по каплям в течение 20-30мин, при этом дали смеси самопроизвольно нагреться до 37°C. Температуру

удерживали ниже 45°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°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°C при этом началась слабая экзотермическая реакция с выделением окислов азота. После окончания выделения окислов азота смеси дали охладиться до 15-25°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°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.

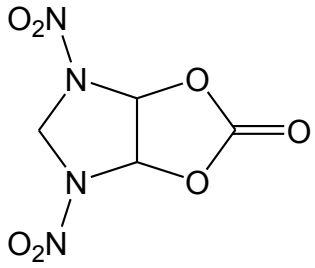
Литература:

Патенты: US5498711, US6512113, US6107483, US5529649, US20050261494

4.2.21 5,7-динитро-5,7-диаза-1,3-диоксобицикло[3.3.0]октан-2-он, DDD

Физико-химические свойства:

Бесцветные призматические кристаллы. Плотность 1.952 г/см^3.



Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. ок. 210°C с разл. Термически весьма стабилен. Чувствительность к удару для груза 2,5 кг - 59 см (для тех же условий тротил –78см, С4 – 44см, гексоген –19см).

Энергетические характеристики:

Расчетное давление на фронте детонационной волны 32,3 ГПа.

Применение:

Предложен для возможной частичной замены гексогена в составах для боеголовок авиационных ракет.

Получение:

Получают взаимодействием метилендинитрамина* с 4,5-дихлоро-1,3-диоксоландиноном в среде триэтиламина и ацетонитрила при 0°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°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 кол-ве 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.

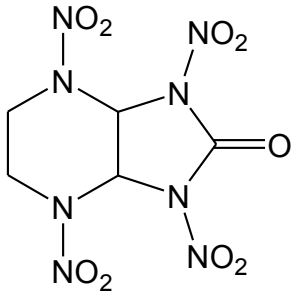
***- Метилендинитрамин (MEDINA) $CH_2(NHNO_2)_2$**

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%) (гексоген - 24см). Бризантность 127-31% от тротила (песочная проба). Фугасность 188-210% от тротила. Работоспособность в баллистической мортире 154-158% от тротила. Плотность 1.74 г/см^3. Скорость детонации 8500 м/с при 1.68 г/см^3. Может быть получен нитрованием метилендиформамида конц. азотной кислотой и уксусным ангидридом. Полученный метилендинитроформамид подвергают разложению в кислой среде. Метилендинитрамин перекристализовывают из нитропропана.

Литература:

Патенты: US5262544, US2786078

4.2.22 Тетранитротетраазабициклононанон, 2,5,7,9-тетранитро-2,5,7,9-тетраазабицикло[4.3.0]нонан-8-он, TNABN, K-56



Физико-химические свойства:

Бесцв. мелкокристаллическое или аморфное в-во, нерастворимое в воде, быстро разлагается при кипячении. Устойчив в слабокислой и нейтральной среде, разлагается щелочами. Плотность 1.92 г/см^3. По другим данным плотность 1.969 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 194-196°C. Термически довольно стабилен. T нтр. 202°C, Чувствительность к удару 115 см для 2 кг. Малочувствителен к трению.

Энергетические характеристики:

Теплота образования +70.3кДж/моль. Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 9015м/с и 37ГПа при 1.92 г/см^3.

Применение:

Предложен как мощное малочувствительное ВВ.

Получение:

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.

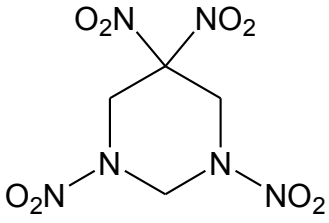
2) К смеси 30 мл. уксусного ангидрида и 45 мл 99% азотной к-ты было медленно добавлено 4 г гидрохлорида тетраазабициклононанона, не допуская повышения температуры выше 45°C.

Смесь перемешивали 6ч, охладили до комнатной температуры. Кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из нитрометана. Выход - 2.8 г (50.5%). Может быть также получен конденсацией 4,5-диазидотетрагидро-2H-имидазол-2-она с триэтиламиновой солью ЭДНА в растворителе. После чего проводят нитрование смесью уксусного ангидрида с конц. азотной кислотой. Выход до 98%.

Литература:

1. 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)
2. Gennady F.Rudakov, Victor F. Zhilin etc. A new method of preparation of nitro derivatives of octahydro-2H-imidazo[4,5b]pyrazin-2-one. Proc. of 32th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2001.

4.2.23 1,3,5,5-тетранитрогексагидропиримидин, DNNC



Физико-химические свойства:

Бесцветные игольчатые кристаллы. Хим. весьма инертен. Плотность 1.82 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

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).

Энергетические характеристики:

Теплота образования 12.7 ккал/моль. Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 8733м/с и 34 ГПа.

Применение:

Предлагается как компонент ракетных топлив, и ВВ.

Получение:

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_3**.

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

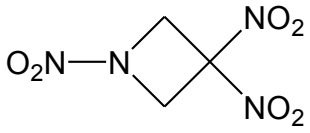
метиленхлоридом. Полученный экстракт сушили безводным сульфатом магния, после чего выпарили, получив желтое маслянистое вещество (выход 61% в пересчете на 2,2-динитро-1,3-пропандиол). 0.5г полученного масла добавили к 10мл 90% азотной кислоты при 23°С. Смесь оставили на ночь при перемешивании, после 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:

Патент US4346222

4.2.24 1,3,3-тринитроазетидин, TNAZ

Физико-химические свойства:



Бесцв. кристаллы, не растворим в воде и не гигроскопичен. Растворимость при комнатной температуре г/100мл растворителя: Этилацетат – 43.6г, ацетон – 44.2г, этанол – 5.5г, толуол – 3.8г. **t** пл. 96-101°С. Обладает высокой летучестью, особенно в жидком состоянии: при 120°С потеря массы ок 20% за 30мин. Растворим в расплавленном тротиле. Совместим со многими металлами. Плотность 1.84 г/см^3. Плотность расплава 1.55-1.59 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t всп. 238°С. Стабильность в вакууме за 48ч. при 100°С – 0.11мл/г (гексоген – 0.12-0.9мл/г при 120°С, октоген - 0.07мл/г при 120°С). Чувствительность к удару ок. 29 см для груза 2.5 кг (12А tool, гексоген – 28 см, октоген - 32см) 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). Хорошо измельченный продукт (5-10мкм) по чувствительности к удару аналогичен тротилу. Чувствительность к трению 160Н (гексоген – 128Н), по другим данным 324Н (Гексоген – 140Н, тротил-353Н).

Энергетические характеристики:

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^3.

Применение:

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^3. Чувствительность к удару на уровне пентолита. Впервые был получен в 1983г (Baum, Archibald) с суммарным выходом 5%. Впоследствии выход был доведен до 70%. На фирме Aerojet (США) в середине 90х была запущена пилотная установка по получению ТНАЗ-а с суммарным выходом 57%. Для широкого 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 ТНАЗ/МНА 90:10 имеет плотность 1.655 г/см^3, чувств к удару 38.6см (ТНАЗ – 21.2, ТНТ- 83.6) 12tool 2.5кг Т пл. 93°С) или в смесях полимерами.

Получение:

ТНАЗ может быть получен из:

1) Трет-бутиламина и эпихлоргидрина.
2) 3-амино-1,2-пропандиола.
3) Трис-(гидроксиметил)аминометана.
4) нитрометана и формальдегида (наиболее удобный и распространенный метод).

Несмотря на существование нескольких методов синтеза, все они включают не менее 6-8 стадий, в результате чего, суммарный выход оказывается невысоким, что сказывается на высокой цене продукта.

Получение ТНАЗ-а:

3-Трет-бутил-5-гидроксиметил-5-нитротетрагидро-1,3-оксадиазин

К раствору 12.12г параформальдегида в присутствии гидроксида натрия в воде при 40-50°С медленно добавили 5.38мл нитрометана. Раствор нагрели до 60-80°С 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°С.

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°С. Добавили небольшое кол-во метанола и перемешивали смесь при 40-60°С в течение часа, охладили до комнатной температуры, после чего 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°С.

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°С добавляли по каплям раствор трифенилфосфина (19.66г) в бутаноне. Раствор перемешивали в течение 5 часов. Осадок отфильтровали, промыли бутаноном и высушили. получили белый кристаллический порошок с **t**пл. 169.2-171°С. Выход 78%.

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°С.

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°С. Через 90мин светло зеленый раствор стал желто-коричневым. После 260мин нагревания смесь разбавили таким же объемом воды и оставили перемешиваться на ночь. Выход ТНАЗ 61%.

Литература:

1. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p350
2. Shu Yuanjie, Li Hongzhen, Huang Yigang and Liu Shijun – SYNTHESIS OF N-ACETYL-3,3-DINITROAZETIDINE – Proc. of 6th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice. 2003.
3. R.L.Simpson and others. Characterization of TNAZ LLNL, Livermore, CA UCRL-ID-119672 1994
4. Duncan S. Watt, Matthew D. Cliff. TNAZ based melt-cast explosives: Technology review and AMRL research directions. Department of defense. DSTO-TR-0702. 1998.
5. Патенты: US5476951, US5997668, US5716557, US5336784, US5824806

4.3 Нитроэфиры

Органические соединения, содержащие нитроэфирные группы **-ONO$_2$**. Мощные ВВ с повышенной чувствительностью к механическим воздействиям, например нитроглицерин по чувствительности и опасности в обращении приближается к инициирующим 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).

4.3.1 Тетранитропентаэритрит, пентаэритриттетранитрат, ТЭН, пентрит, PETN C(CH$_2$ONO$_2$)$_4$

Физико-химические свойства:

Бесцветное кристаллическое вещество не растворимое в воде (0.01 г /100 г при 20°С), хор. растворимое в ацетоне (24.8 г /100 г при 20°С и 58.8 г /100 г при 50°С. Нейтральный ацетоновый раствор имеет желтый цвет) и диметилформамиде (70 г /100 г при 100°С). Твердость по Моосу 1.9.

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. Воспламеняется с трудом, в малых кол-вах сгорает спокойно с шипением, при горении плавится. Плотность кристаллов 1.77 г/см^3. Плохо прессуется.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 141°С с разложением. **t** нтр. 192°С. **t** всп. ок. 200°С. при нагревании разлагается с сильным самоускорением, часто со взрывом. Чувствителен к электрической искре, способен наэлектролизовываться, поэтому на производстве его рекомендовано покрывать антистатиками. Максимальная электростатическая энергия, при которой ТЭН еще не детонирует – 0.2Дж. 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.

Энергетические характеристики:

Мощное ВВ. Теплота взрыва 5.76 МДж/кг (1300ккал/кг при 0.9г/см^3, 1350ккал/кг при 1.7г/см^3). Теплота образования -125.0 ккал/моль. Энтальпия образования -407.4ккал/кг Скорость детонации 6110м/с при плотн. 1.17 г/см^3, 7520м/с при плотн. 1.51 г/см^3, 8350м/с при плотн. 1.72 г/см^3, 8590м/с при плотн. 1.77 г/см^3. Температура взрыва 4200К. Фугасность 500мл(песок), 560 мл(вода). Работоспособность в баллистической мортире 137-145% от тротила. Бризантность 129-141% от тротила (песочная проба), 130% (PDT). Объем продуктов взрыва 768л/кг, по другим данным 790 л/кг. Метательная способность по октогену 93.7% (плотн. 1.738 г/см^3, торцевое метание), для гексогена 97% (1.76 г/см^3).

Применение:

Впервые был получен в Германии в 1894г. Интерес как к мощному ВВ был проявлен после 1 мир. войны, ограниченно производился в 20-ые и 30-ые годы. Крупномасштабное пром. производство началось незадолго до 2 мир. войны, когда ацетальдегид и формальдегид стали доступными и дешевыми. Больше всего производился в Германии. В СССР промышленно начал изготавливаться в 1940г. К концу 2 мир. войны и после начал вытесняться из смесей более стойким и безопасным гексогеном.

Применялся для снаряжения капсюлей-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. Однако ТЭН не потерял важности в тех случаях, когда необходимо обеспечить малый критический диаметр (промышленные и военные детонаторы, детонирующие шнуры, пром. пластичные ВВ и др.). Компонент взрывчатых пенопластов, использующихся для взрывной сварки и штамповки.

Получение:

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°С 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 нитроэфиры 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. Производство ТЭНа в пром-ти опасно, некристаллизованный продукт термически неустойчив, т.к. содержит некоторое кол-во кислоты, не подверженной нейтрализации при содовой промывке. 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 из-за отсутствия операции перекристаллизации.

До 2 мир. войны 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°С 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 сульфоэфиров (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°С. При этом побочно образуются примеси сульфоэфиров и необходимо продолжительное кипячение в 1% содовом растворе. Этот метод также не нашел широкого применения в промышленности.

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°С, при превышении 25°С 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°С, 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°С 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°С. По окончании добавления смесь перемешивают и выдерживают при температуре 50-60°С 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 сульфоэфиров.
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°С небольшими порциями при охлаждении ледяной баней и постоянном перемешивании добавляют 10г пентаэритрита. Температуру удерживают на уровне не выше 15°С. После окончания добавления пентаэритрита дается выдержка 5мин. Если на протяжении всего процесса не наблюдается выделение оранжевых окислов азота, то смесь медленно нагревают до 50°С 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 сульфоэфиров. Очистка аналогично двухстадийному способу.

*****- Пентаэритрит - Бесцветные пластинчатые кристаллы растворимые в воде (при 15°С – 5.6 г / 100 г воды, при 100°С – 76.6 г /100 г воды), малорастворимое в орг. раств. **t** пл. 141°С. Получают слабым нагреванием водного раствора формалина с уксусным альдегидом в присутствии гашеной извести или щелочи: **$4CH_2O + CH_3CHO = C(CH_2OH)_4 + HCOOH$.** 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. Взрывчатые вещества, пиротехника, средства инициирования в послевоенный период. Научное издание. Издательство «Гуманистика», М-СПб, 2001.
10. Патент US1660651

4.3.2 Маннитолгексанитрат, нитроманнит, $CH_2ONO_2(CHONO_2)_4CH_2ONO_2$

Физико-химические свойства:

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. При поджигании – загорается с трудом, иногда со взрывом. Плотность 1.80 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Начинает разлагаться и становится склонным к взрыву выше 75°С. Потеря массы при 75°С за 48ч 0.4%. Очищенный продукт обладает заметно лучшей термической стойкостью. t пл. 112°С с разложением. **t** всп. ок. 165°С, по др. данным 205°С.

Энергетические характеристики:

Теплота образования -336.2ккал/кг. Энтальпия образования -357.2ккал/кг. Теплота взрыва 6.09 МДж/кг. Фугасность 490 мл и 560 мл (под водой). Работоспособность в баллистической мортире 136-150% от тротила. 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^3, 8260м/с при плотн. 1.73 г/см^3.

Применение:

Впервые был получен А. Собреро в 1847г. В 1878г Н. Соколов определил его взрывчатые свойства. Раньше ограниченно применялся в капсюлях-детонаторах в смеси с гремучей ртутью или тетразеном вместо тетрила, в настоящее время применения не находит из-за повышенной чувствительности и недостаточной стабильности.

Получение:

Получают растворением маннита* в конц. **HNO_3** и осторожным добавлением конц. серной к-ты при 0°С в массовом соотношении 1:5:10. Продукт, содержащий примесь пентанитрата маннитола 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°С небольшими порциями при охлаждении ледяной баней и постоянном перемешивании добавляют 22г безводного D-маннита. Температуру удерживают на уровне не выше 5°С. После окончания добавления маннита дается выдержка 1 час при 0°С. Затем дают смеси нагреться до комнатной температуры, после чего осторожно продолжают нагрев до 50°С, 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.

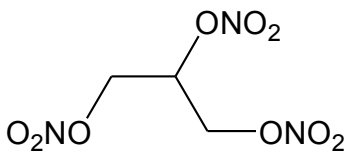
*- Маннит – бесцв. кристаллы сладкого вкуса, растворимые в воде, применяется в пищевой и парфюмерной пром-ти, в медицине, как диуретик. Может быть получен восстановлением фруктозы или маннозы, а также электролитическим восстановлением глюкозы в растворе щелочи.

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

4.3.3 Глицеринтринитрат, нитроглицерин, тринитрин, НГЦ, NG.

Физико-химические свойства:



Прозрачная вязкая нелетучая жидкость, склонная к переохлаждению. Смешивается с орг. раств., почти нераств. в воде (0.13% при 20°С, 0.2% при 50°С, 0.35% при 80°С) по др. данным 1.8% при 20°С и 2.5% при 50°С. При нагревании с водой до 80°С гидролизуется. Быстро разлагается щелочами. Токсичен, всасывается через кожу, вызывает головную боль. Летучесть при 60°С 0.11мг/см^2/ч. Трудно поджигается, в малых количествах неустойчиво горит синим пламенем. Плотность 1.595 г/см^3, в твердом виде – 1.735 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t затв. 13.5°С (стаб. модификация, лабильная затвердевает при 2.8°С). При нагревании до 50°С начинает медленно разлагаться и становится еще более взрывоопасным. **t** вспышки ок 200°С. 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. Несмотря на высокую чувствительность к удару, восприимчивость к детонации довольно низка – для полного взрыва необходим капсюль-детонатор №8.

Энергетические характеристики:

Теплота образования -368.0ккал/кг. Энтальпия образования -390.2ккал/кг. Теплота взрыва 6.3 МДж/кг, по др. данным 6.16 Мдж/кг. Скорость детонации 8000-8200м/с – в стальной трубе диаметром 35 мм, инициирован с помощью детонатора №8. При 1.60 г/см^3 давление на фронте детонационной волны 25.3ГПа. Скорость детонации 7650 м/с. Температура взрыва 4100К. В обычных условиях жидкий НГЦ часто детонирует в низкоскоростном режиме 1100-2000 м/с. 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. Работоспособность в баллистической мортире 140% от тротила.

Применение:

Впервые нитроглицерин был получен А. Собреро в 1846г. Однако использование этого жидкого и очень чувствительного ВВ в те годы считалось немыслимым. Более того, первые попытки наработки его в количествах от нескольких килограмм оканчивались несчастными случаями, в связи с чем во многих странах был наложен 15-ти летний запрет на производство НГЦ. В 1858г началось строительство заводов по производству нитроглицерина, а само производство началось в конце 1862г. Вскоре, в 1866г А. Нобель разработал первый гурдинамит, представлявший собой смесь нитроглицерина с инертным поглотителем – кизельгуром, что дало удобство в применении этому жидкому ВВ и значительно снизило чувствительность. В 1869г Нобель запатентовал динамит с использованием калиевой и натриевой селитры и горючих веществ в качестве поглотителя, а в 1870г Нобель выкупил патент на использование в качестве поглотителя нитроглицерина активного компонента – аммиачной селитры. В конце 70-х годов 19в Нобелем был запатентован желатиндинамит, в котором нитроглицерин структурировался нитроцеллюлозой. С 1903 г в динамиты начали добавлять антифризы для понижения температуры замерзания нитроглицерина. До начала 20В динамиты оставались основными промышленными ВВ. В 1888г тем же Нобелем был разработан первый баллиститный порох на основе нитроглицерина.

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.

Получение:

Получают осторожным нитрованием глицерина (Бесцв. жидкость сладкого вкуса. **t** пл. 17.9°С, **t** кип. 290°С. 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, где опасность случайного взрыва исключена т.к. характерные диаметры зон нитрования меньше критического диаметра нитроглицерина. 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°С приливают из капельной воронки 20г глицерина. При превышении указанной температуры дозировку прекращают, в случае невозможности приостановить дальнейший рост температуры аварийный слив производят при 25°С. 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 – Piccatiny 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

4.3.4 Динитроэтиленгликоль, нитрогликоль, этиленгликольдинитрат, ЭГДН, $(CH_2ONO_2)_2$

Физико-химические свойства:

Прозрачная маслообразная довольно летучая жидкость (2.2 мг/см^2/ч – в 20 раз больше, чем нитроглицерин, по другим данным – в 8 раз). Смешивается с орг. растворителями, нераств. в воде. Плотность 1.489 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. –22.5°C. **t** кип. 197.5°C. 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, вдыхание паров и, особенно, кожный контакт вызывает головную боль.

Энергетические характеристики:

Теплота образования -358.2ккал/кг. Энтальпия образования -381.6ккал/кг. Теплота взрыва 6.8 МДж/кг, скорость детонации 7200 м/с. По другим данным 8300 м/с – в стальной трубе диаметром 35 мм. Может детонировать в низкоскоростном режиме. Объем продуктов взрыва 737 л/кг. Бризантность 129% от тротила (песочная проба) по Гессу 115% от тротила. Очень мощное ВВ. Фугасность 620-650мл. Работоспособность в баллистической мортире 127-137% от тротила.

Применение:

Впервые был получен Генри в 1870г. В 1914г был применен в Германии в качестве антифриза к динамиту. Во время 2 мир. войны вследствие нехватки глицерина использовался как заменитель нитроглицерина в бездымных порохах. Нитрогликолевые пороха имели малые сроки хранения из-за летучести ЭГДН, однако в условиях военного времени это было оправдано. 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 т. к. образует с нитроглицерином эвтектические смеси с очень низкой **t** плавления.

Получение:

Получают осторожным нитрованием этиленгликоля (Бесцв. вязкая ядовитая жидкость **t** кип. 197.6°C. Компонент антифризов) смесью конц. азотной и серной кислот (1 : 1 по объему) при интенсивном охлаждении. Очистка аналогично **4.3.3**.

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°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°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. T. 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 – Piccatiny 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.

4.3.5 Динитродиэтиленгликоль, диэтиленгликольдинитрат, ДЭГДН, DEGDN, $(CH_2CH_2ONO_2)_2O$

Физико-химические свойства:

Прозрачная маслообразная жидкость, несколько более летучая (в 2 раза) чем нитроглицерин. Летучесть при 60°С 193мг/см^2/ч. Смешивается с орг. растворителями, плохо раств. в воде (0.4 г на 100 г воды при 20°С). При осторожном поджигании – горит. Плотность 1.38 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t затв. 3°С (стаб. модификация) и –10.9°С - лабильная. **t** кип. 244°С. **t** вспышки ок 215°С. Чувствительность к удару 70см для груза 2 кг (по другим данным 170 см). Чувствителен к огню.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 6760м/с. Теплота образования -506.7ккал/кг. Энтальпия образования -532.3ккал/кг. Теплота взрыва 4.18 МДж/кг. Фугасность 425 мл. Бризантность 95% от тротила (песочная проба). Может детонировать в низкоскоростном режиме. Объем продуктов взрыва 919 л/кг.

Применение:

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 широко применяется как компонент бездымных порохов (пластифицирует нитроцеллюлозу, еще более эффективно чем нитроглицерин) и некоторых жидких ВВ.

Получение:

Получают осторожным нитрованием диэтиленгликоля (Бесцв. вязкая ядовитая жидкость **t** кип. 246°С) смесью конц. азотной и серной кислот (1 : 1 по объему) при интенсивном охлаждении.

Получение в лаборатории:

Синтез ведут в соответствии с описанием синтеза нитрогликоля (**4.3.4**), используя 20г диэтиленгликоля, 60 г кислотной смеси, содержащей 65% азотной кислоты 33% серной кислоты и 2% воды. Процесс проводят при температуре 10-15°С, температура аварийного слива 20°С.

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 – Piccatiny 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

4.3.6 Триэтиленгликольдинитрат, тригликольдинитрат, TEGDN $O_2NOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2ONO_2$

Физико-химические свойства:

Прозрачная маслообразная нелетучая жидкость. Летучесть при 60°С 40мг/см^2/ч. Весьма токсичен. Смешивается с орг. раств., плохо раств. в воде (0.55г/100мл при 25°С). При осторожном поджигании – горит. Плотность 1.335 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. -19°С. **t** всп. 195°С. Малочувствителен к удару, трению, огню. Чувствительность к удару 13 Нм (тротил – 15Нм).

Энергетические характеристики:

Теплота образования -598.9ккал/кг, энтальпия образования -626ккал/кг. Теплота взрыва 3.14 МДж/кг. Фугасность 320 мл. Объем продуктов взрыва 851л/кг. Бризантность 31% от тротила (песочная проба).

Применение:

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).

Получение:

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 **4.3.3**

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°С 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 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1980. T56-T59.
3. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p346

4.3.7 1,2,4-бутантриолтринитрат, тринитробутантриол, BTTN

$O_2NOCH_2CH_2CH(ONO_2)CH_2ONO_2$

Физико-химические свойства:

Прозрачная вязкая жидкость желтого цвета. Смешивается с орг. раств., нераств. в воде (0.08г/100мл при 20°С). Менее летуч и более стабилен, чем НГЦ. Летучесть при 60°С 46мг/см^2/ч. Чувств. к огню: при осторожном поджигании – горит. Плотность 1.52г/см^3. Хорошо желатинизирует нитроклетчатку.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t затв. -27°С. **t** всп. 230°С. Чувствительность к удару 1Нм (НГЦ – 0.2Нм), по другим данным чувствительность как у НГЦ.

Энергетические характеристики:

Энтальпия образования -402.5ккал/кг. Теплота образования -379.2ккал/кг. Теплота взрыва 6.15 МДж/кг (По др. данным 5551кДж/кг). Бризантность (песочная проба) 101% от тротила. Мощность в баллистической мортире 140% от тротила. Объем продуктов взрыва 836л/кг.

Применение:

Впервые был получен в 1894г (Wagner & Ginsberg). Производство в США началось вскоре после 2 мир. войны (1948г). Применяется как компонент некоторых ВВ и ракетных топлив, а также как заменитель нитроглицерина в бездымных порохах для тропических условий применения. В России по-видимому не производится, вместо него используются более дешевые нитроэфиры.

Получение:

Получают нитрованием 1,2,4-бутантриола смесью конц. азотной и серной кислот. Очистка аналогично **4.3.3.** Для практического использования пригоден только продукт высокой очистки. Промышленно производится в США.

Получение в лаборатории:

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°С. После окончания добавления 1,2,4-бутантриола смесь перемешивали в течения 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 – Piccatiny 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

4.3.8 Нитраты целлюлозы, нитроцеллюлоза, нитроклетчатка, НЦ, NC.

$[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$, где x = 0 - 3; n = 150 - 3500

Физико-химические свойства:

Сложные эфиры целлюлозы и азотной к-ты. Рыхлая белая или желтоватая волокнистая масса, нерастворимая в воде, растворимая в спирто-эфирной смеси (коллоксилин), ацетоне (все сорта НЦ), 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 содержанию азота различают коллоксилин (10.7 - 12.2% N), пироксилин №2 (12.2 - 12.5% N), пироксилин №1 (13.0 – 13.5% N). Плотность 1.58 – 1.65 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t вспышки от 141°C до 190°C в зависимости от сорта. Чувствительна к удару (зависит от содержания влаги и степени нитрации), трению, огню, нагреванию.

Энергетические характеристики:

По силе взрыва несколько уступает тротилу. Теплота взрыва 3.2 – 4.0 МДж/кг в зависимости от степени нитрации. Для НЦ с 13.1% N скорость детонации 6500м/с при плотн. 1.3 г/см^3. Фугасность 375 мл. Работоспособность в баллистической мортире 118% от тротила. Объем продуктов взрыва 765 мл. Для содержащей 16% воды – 6800 м/с, фугасность 280 мл. Объем продуктов взрыва 720 мл.

Применение:

Впервые была получена во Франции Браконо в 1833г. По другим данным Браконо получил не нитроцеллюлозу, а нитрокрахмал и нитроцеллюлоза была открыта в 1837г французским профессором Пеллузом. Нитрованием бумаги и хлопкового волокна азотной кислотой он получил коллоксилин и пироксилин.

В 1862г (по другим данным в 1865г или 1869г) англичанин Абель предложил измельчать нитроцеллюлозу с целью извлечения из нее отработанной кислоты и чередовать извлечение с промывкой. Таким образом были получен вполне стабильный пироксилин и созданы предпосылки для крупномасштабного промышленного производства. Впоследствии Абель также усовершенствовал технологию прессования пироксилина в шашки, которые хоть и были непригодны для применения в качестве пороха с успехом использовались в качестве ВВ на рудниках.

В 1868г Браун обнаружил, что сухой прессованный пироксилин может сильно детонировать от гремучертутного капсюля-детонатора, и вскоре большие бруски увлажненного пироксилина были использованы в качестве разрывного заряда морских мин.

С 1879 г НЦ начали широко применять в качестве пороха и как бризантное ВВ (в виде прессованных шашек, пропитанных водой, для стабилизации и снижения чувствительности). 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.

В России пироксилин, увлажненный до 18% применялся очень широко с 1880г, не только для снаряжения мин, но и для снаряжения снарядов. Причем накопленные в России запасы пироксилина были столь высоки, а производство столь отлажено, что его использовали в качестве подрывных зарядов (пироксилиновые шашки) вплоть до середины 2 мир. войны.

Коллоксилин применяют для изготовления пластмасс, лаков, бездымного пороха, динамитов. Пироксилин – основной компонент бездымных порохов.

Получение:

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 содержание 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. 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.

Нестабилизированная 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. **Получение нитроцеллюлозы в лаборатории:**

Хлопковую вату сушат при температуре 80-100°С 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°С, время нитрования 24мин. В процессе 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 60часов 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°С. Нитратор оборудован специальным приспособлением, не дающим всплывать целлюлозе. Температуру удерживают не выше 34°С. 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 $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_к$

Физико-химические свойства:

Белая аморфная масса. 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, но гигроскопичен. Раств. в конц. азотной к-те, набухает в воде.

Энергетические характеристики:

Для нитрокрахмала с 13.4% азота: Скорость детонации 6200 м/с при 1.2 г/см^3. Фугасность 430мл (для содержащего 12.2% азота - 356 мл) Работоспособность в баллистической мортире 120% от тротила.

Применение:

Бризантное ВВ. Впервые был получен во Франции Браконо в 1833г. Во время I и II Мир. Войны использовался в США. в смесях для снаряжения мин, гранат и т.п.

Получение:

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.

При нитровании α,β,γ, - циклодекстринов можно получить

нитроциклодекстрин (β-нитроциклодекстрин)

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. Хорошо растворим в ацетоне. При смешении кол-ве 1 части р-ра нитродекстрина в ацетоне и 2ч Триметилолэтантринитрата 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). Циклодекстрины производят ферментной обработкой крахмала.

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 – Piccatiny 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. Патент US5114506

4.3.9 Триметилолэтантринитрат, метриолтринитрат, нитропентаглицерин, TMETN, MTN $CH_3C(CH_2ONO_2)_3$

Физико-химические свойства:

Прозрачная маслянистая жидкость желтоватого цвета. Смешивается с орг. раств., нераств. в воде (0.5г/литр). Менее летуч чем нитроглицерин (24мг/см^2 в час), значительно превосходит его по химической и термической стойкости. Плотность 1.4685г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t затв. -3°С, хотя склонен к переохлаждению и часто не затвердевает даже при -60°С. **t** разл. 182°С **t** всп. 235°С. По чувствительности к удару аналогичен нитроглицерину (4 см для 2кг). Чувствителен к огню: при осторожном поджигании – горит.

Энергетические характеристики:

Теплота образования -373.8ккал/кг, энтальпия образования -398.2ккал/кг. Теплота взрыва 1270ккал/кг (вода - жидкость). Объем продуктов взрыва 966л/кг. Фугасность 140% от тротила. Баллистическая мортира – 136% от тротила. Скорость детонации 7100м/с в заряде диаметром 0.16дюйма. Бризантность (песочная проба) 43.7г песка (тротил – 48г, НГЦ-52г).

Применение:

Впервые был получен в 20-х годах 20 века в Италии и широко использовался в бездымных порохах итальянского производства для тропических условий применения. Вскоре (1927г) был запатентован и изготовлялся в Германии. После 2 мир. войны начал производиться в США. Способность желатинизировать нитроклетчатку несколько ниже чем у НГЦ, поэтому в бездымных порохах используется с добавками других пластификаторов. Также применяется как энергоемкий пластификатор некоторых смесевых ракетных топлив и ВВ американского и английского производства.

Получение:

Получают нитрованием метриола смесью конц. азотной и серной кислот. Очистка аналогично **4.3.3** Метриол получают взаимодействием пропаналя с формальдегидом в щелочной среде.

Получение в лаборатории:

1 ч метриола осторожно добавляют к 3.5ч смеси азотной кислоты и серной кислоты 65/35 при 20°С. После 30 минут осторожного перемешивания смесь охлаждают до 5°С и выливают в лед. После чего промывают холодной водой, слабым раствором бикарбоната натрия и потом еще 3 раза водой. Сушат безводным хлоридом кальция и фильтруют. Выход 88%.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 6, 8 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1974,1978. E152-E154, M120-M121.
2. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p216

4.3.10 Нитроизобутилглицеринтринитрат, нитроизобутантриолтринитрат, NIBTN $O_2NC(CH_2ONO_2)_3$

Физико-химические свойства:

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. Плотность 1.64г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Чувств. к огню: при осторожном поджигании – горит. **t** затв. -39°С, хотя склонен к переохлаждению и часто не затвердевает даже при -50°С. **t** всп. 185°С.

Энергетические характеристики:

Теплота образования -169.1ккал/кг, энтальпия образования -190.8ккал/кг. Теплота взрыва 7.23МДж/кг. Объем продуктов взрыва 705л/кг. Фугасность 540мл. Скорость детонации 7860м/с. Бризантность (песочная проба) 56г песка (тротил – 48г, НГЦ-52г).

Применение:

Впервые был получен в 1912г (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.

Получение:

Получают конденсацией нитрометана с формальдегидом в присутствии небольшого кол-ва карбоната калия и последующим нитрованием смесью конц. азотной и серной кислот. Очистка аналогично **4.3.3**

Получение в лаборатории:

К 150 г нитрометана добавили 2 г карбоната калия и осторожно приливали 200г 37% раствора формальдегида, удерживая температуру не выше 30°С. Температуре дали подняться до 80°С и в течение получаса прилили еще 475мл формалина. После чего смесь нагревали при 90°С в течение 2ч. Желтоватый раствор сконцентрировали под вакуумом. Красную кристаллическую массу перекристаллизовали из горячего этилового спирта.

50г нитроизобутилглицерина постепенно малыми порциями при постоянном помешивании и в течение получаса добавляют к 304г нитросмеси состава HNO3/H2SO4/H2O 38/60/2. На протяжении всего добавления температуре не дают подниматься выше 15°С. Перемешивают еще полчаса при температуре ниже 5°С. 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. Патент RU2316538

4.3.11 Тетраметилолдинитроэтана тетранитрат, $(O_2NOCH_2)_2C(NO_2)C(NO_2)(CH_2ONO_2)_2$.

Физико-химические свойства:

Желтоватое кристаллическое вещество, нерастворимое в воде, хорошо растворимое в спирте. Плотность 1.917 г/см^3 (Является наиболее плотным нитроэфиром из известных на данный момент).

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 85-86°С. **t** нтр. 141°С. Чувствительность к мех. воздействиям на уровне ТЭНа удар -2.7Дж, трение – 74.5Н (для ТЭН-а удар - 2.9Дж, трение – 56.8Н).

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 9100 м/с, давление детонации 40ГПа при макс плотности. Энтальпия образования -317КДж/моль.

Применение:

Впервые получен в 2008г. Вещество предложено для использования в литьевых композициях, хотя ввиду высокой чувствительности его перспективность вызывает сомнения.

Получение:

Получение см. лит.

Литература:

David E. Chavez, Michael F. Hiskey etc. Synthesis of an energetic nitrate ester. Angew. Chem. Int. Ed. 2008. 47. 1-4.

4.4 Алифатические 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). Наиболее известные представители – нитрометан – компонент жидких ВВ и растворитель в лабораторной практике. Полициклическое нитросоединение октанитрокубан, одно время широко обсуждался в литературе, однако его изготовление встречает серьезные трудности и экономически не обосновано.

В 50-х-60-х годах 20века было получено большое количество производных тринитрометана, из которого лишь единицы применяются в некоторых боеприпасах специального назначения.

Производные тринитроэтанола* интересны в связи с достаточно хорошей хим. и термич. стабильностью, сочетающиеся с лучшим кислородным балансом чем нитрамины. 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) см. табл. 22.

***- $C(NO_2)_3CH_2OH$ – тринитроэтанол**.

t пл. ок 72°C. Взрывается при 120°C. Получают взаимодействием нитроформа и формальдегида (в виде формалина). Реакция сильно экзотермическая, необходимо не допускать перегрева выше 70°C. Устойчив в кислых растворах, разлагается щелочами. Гигроскопичен.

Нитроформ, тринитрометан $HC(NO_2)_3$ – Легко заст. жидкость с резк. запахом. t пл. ок 22°C (в присутствии примесей значительно ниже). t кип. ок 115°C с разл. При нагревании выше t кип. взрывается. Плотность 1.429 г/см^3(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. В последние годы в Европе и США производится деструктивным нитрованием изопропилового спирта конц. азотной кислотой с добавкой небольшого кол-ва конц. серной кислоты (техн. процесс фирмы Rockwell). В лаборатории - например гидролизом тетранитрометана.

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	**1**	**2**	**3**	**4**
НЦ 12.6% **$C_6H_7N_{2.5}O_{10}$**	70	55	60	75
НЦ 13.45% **$C_6H_7N_{2.77}O_{10.5}$**	75	70	65	75
Полинитрополиуретан **$C_5H_7N_3O_6$**	65	55	60	70
полидинитропропилакрилат **$C_6H_8N_2O_6$**	75	70	70	70

1-бис(тринитроэтил)нитрамин, **2**-Тринитроэтилортокарбонат, **3**- Бис(тринитроэтил)карбонат, **4**- Тринитроэтилформаль.

4.4.1 Нитрометан, NM CH_3NO_2

Физико-химические свойства:

Бесцветная 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°C). Реагирует с щелочами с образованием окрашенных чувствительных солей, полученных в своб. состоянии. Реакционноспособен, реагирует с альдегидами, кетонами и т.п. При осторожном поджигании горит. Плотность 1.137 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. -28.55°C. **t** кип. 100.8°C. **t** вспышки ок 440°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. Малочувствителен к удару (0-8% для груза 10 кг и высоты 25 см.) и трению, чувствителен к огню. Не восприимчив к капсюлю-детонатору №8.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 6370-6600 м/с, давление на фронте детонационной волны 14.1ГПа. Температура взрыва 3380К. Теплота образования -27ккал/моль. Энтальпия образования -442.8ккал/кг. Теплота взрыва 4.76 МДж/кг. Фугасность 470 мл, по другим данным 138-143% от тротила. Работоспособность в баллистической мортире 133-134% от тротила. Объем продуктов взрыва 1059л/кг. Бризантность 25 мм с 5-8 г подпрессованной тетриловой шашкой.

Применение:

Нитрометан является достаточно мощным и малочувствительным жидким ВВ. Впервые был получен в 1874г (Meyer). Применяется как сенсибилизатор АСВВ, компонент жидких ВВ в т.ч. для бинарных боеприпасов (Смешивание компонентов может осуществляться непосредственно в боеприпасе, чем достигается большая безопасность применения), в детонирующем шнуре с нитроцеллюлозой и сенсибилизатором. А также как растворитель при пр-ве ВВ, однокомпонентное жидкое ракетное топливо и растворитель в лабораторной практике.

На практике используется с добавкой 3-10% орг. аминов типа этилендиамина, триэтаноламина и др., значительно повышающих восприимчивость к детонации, а также для изготовления взрывчатых пен (используются для взрывной сварки и штамповки). Напр. композиция PLX, состоящая из 95% нитрометана и 5% этилендиамина. По эффективности она эквивалентна тротилу, имеет скорость детонации ~6000 м/с и была разработана американцами в 1945г для взрывного разминирования. 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 6840 м/с при 1.24г/см^3. Подобные жидкие смеси используются для взрывных работ, изготовления разл. средств подрыва, мин, в т.ч. средств дистанционного минирования.

Получение:

В промышленности получают непрерывным деструктивным нитрованием низших углеводородов в газовой фазе при 400-700°С. В лаборатории – обработкой хлорацетата натрия нитритом натрия, гидролизом образовавшегося продукта и дистилляцией, взаимодействием нитрита натрия с диметилсульфатом. Также существует способ получения, основанный на пропускании газообразного 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°С. 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°С. К полученному раствору при интенсивном помешивании в течение 15мин по каплям приливают 46г диметилсульфата, поддерживая с помощью бани со льдом температуру 59-60°С. 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°С (вблизи азеотропной точки нитрометан-вода). Перегонку прекращают, когда температура паров достигнет 100-100.5°С. 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. Патент US6007648

4.4.2 Тетранитрометан, $C(NO_2)_4$

Физико-химические свойства:

Прозрачная маслообразная нелетучая жидкость с резким запахом. Смешивается с орг. раств., нераств. в холодной воде, но медленно гидролизуется в теплой. 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. Плотность 1.64 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 14.2°С. **t** кип. 125.7°С со слабым разложением. Слабое ВВ, малочувствителен к мех. воздействиям. При добавлении орг. веществ чувствительность и мощность резко возрастают. (Стехиометрическая смесь ТНМ с нитробензолом по мощности и чувствительности превосходит нитроглицерин).

Энергетические характеристики:

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). Объем продуктов взрыва 670 л/кг.

Применение:

Впервые был получен в 1861г Шишковым при нитровании тринитрометана. Применялся как компонент некоторых жидких промышленных ВВ и как окислитель ракетного топлива.

Получение:

В промышленности получают деструктивным нитрованием ацетилена 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 пропусканием кетена над охлажденной конц. HNO_3: $4HNO_3 + 4CH_2CO = C(NO_2)_4 + 3CH_3COOH + CO_2$ с выходом 90%. В лаборатории – смешиванием уксусного ангидрида с конц. азотной кислотой и выдержкой смеси при комнатной температуре в течение 3-7 дней: $4HNO_3 + 4(CH_3CO)_2O = C(NO_2)_4 + 7CH_3COOH + CO_2$. 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°С и по каплям прибавляют 51г уксусного ангидрида с такой скоростью, чтобы температура держалась ниже 10°С. 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 – Piccatiny 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. Патент US3067261

4.4.3 бис – (тринитроэтил) мочевина, дитринитроэтилкарбамид, БТЭМ, BTNEU, $[C(NO_2)_3CH_2NH]_2CO$

Физико-химические свойства:

Белый аморфный или кристаллический порошок. Хим. довольно инертен, стоек к гидролизу и не реагирует с металлами. Плохо растворим в воде (0,08 г/100г при 25°С), бензоле, диоксане, хлороформе, практически нерастворим в четыреххлористом углероде, растворим в метаноле и ацетоне (около 17,5г/100г при 25°С). Очень хорошо раств в ДМСО и ДМФА. Плотность 1,792 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 191°С с разл, по другим данным 171°С. Термостойкость невысока: при 80°С – потеря 1% массы за 700 ч, при 100°С – за 53 ч (для ТЭНа – 340ч при 109°С). Чувствительность: 50% взрывов при падении 2кг с высоты 30см (почти как у гексогена) или 17 см для 2.5 кг (гексоген -26см, тротил – 160см).

Энергетические характеристики:

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^3 и 8000 м/с при 1,62 г/см^3. Фугасность 528 мл (по другим данным 460мл). Работоспособность в баллистической мортире 144% от тротила. Объем продуктов взрыва 687 л/кг.

Применение:

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 50-60х годах 20в в Швеции предлагался как сенсибилизатор аммиачноселитренных ВВ, но вскоре был заменен более дешевыми ВВ. По сути является гораздо более дорогим аналогом гексогена.

Литьевая смесь БТЭМ:тротил 40:60 имеет: Скорость детонации 7200 м/с при 1,58 г/см^3. Бризантность по Гессу 33 мм/35 г. Фугасность 306 мл. Нечувствителен к удару при падении 2кг груза с высоты 100см.

Получение:

БТЭМ получают взаимодействием водного раствора тринитроэтилового спирта и насыщенного раствора мочевины при 80-85°С в течении 2 часов. Продукт промывается и сушится при повыш. темпре. Практич. выход 80-85%. Также можно получить из водного р-ра тринитрометана (нитроформа) и диметилолмочевины при комнатной температуре, с выходом ок. 80%, желательно в присутствии этанола или метанола. Можно использовать водную суспензию полимерной диметилолмочевины при нагревании до 60°С.

1. **Получение в лаборатории:** К теплому (40°С) раствору 1моль (151г) нитроформа в 1000мл воды в течение 5 мин добавляли раствор 0.5моль (60г) диметилолмочевины* 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°С было добавлено соответствующее количество водонерастворимой полимерной диметилолмочевины. После начала формирования белой суспензии смесь активно перемешивалась в течение 15мин при указанной температуре. Смесь охладили, суспензию отфильтровали, промыли водой и высушили.

*-Бесцв. Кристаллы, раств. В воде t пл. 126°С. Получают взаимодействием мочевины и формальдегида в присутствии щелочи.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 5 – Piccatiny 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. Патенты: GB729469, US3097239, GB813477, GB763438

4.4.4 бис – (тринитроэтил)нитрамин, дитринитроэтилнитрамин, BTNEN, HOX, Вещество «Б» $[C(NO_2)_3CH_2]_2NNO_2$

Физико-химические свойства:

Белый кристаллический порошок, существует в двух полиморфных модификациях: метастабильной α (1.92 г/см^3) и стабильной β (1,96 г/см^3). Не реагирует с металлами. Нерастворим в воде (раств. менее 0,01% при 25°С) но медленно гидролизуется. Растворим в ацетоне, спирте, дихлорэтане, конц. уксусной к-те.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 95°С с разл. Термостойкость при 80°С – потеря 1% массы за 1300 ч. t всп. 190°С. 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%. По другим данным H50 = 5см (гексоген — 24 см, тротил - 160см)В сухом виде весьма чувствителен к трению.

Энергетические характеристики:

Теплота образования +12 ккал/моль. Энтальпия образования -17ккал/кг. Теплота взрыва 5.74МДж/кг (1240ккал/кг при 1.0г/см^3, 1250ккал/кг при 1.60г/см^3). Для 1.51 г/см^3 (литой) скорость детонации 7950 м/с и 8520м/с при 1.9 г/см^3. Бризантность по Гессу 23 мм/35 г. Фугасность 496 мл. Объем продуктов взрыва 693л/кг. RPS (подрыв в баллистической мортире) = 139%TNT (гексоген - 150%), Смесь 70/30 с тротилом – 148%.

Применение:

Впервые был получен в 1946г в Германии (Romer). Ограниченно 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^3), для смесей с металлами – более 100%, для смеси октоген/Б 52/48 103.8%. Практическому применению мешают высокая стоимость и чувствительность к механическим воздействиям.

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:

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°С. (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°С. Достаточно стабилен, но медленно гидролизуется кипящей водой, тем не менее нитрование желательно проводить как можно быстрее. t пл. 107°С. Для 1,02 г/см^3 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°С. 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 – Piccatiny 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.
5. Орлова Е.Ю. и др. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М. 1969 Стр. 201
6. Патент GB763438

4.4.5 бис–[N-(тринитроэтил)нитрамино]этан, Октанитро-диазаоктан, ZOX, BTNEEDNA, N,N-бис(тринитроэтил)этилендинитроамин, Вещество «H» $C(NO_2)_3CH_2N(NO_2)CH_2CH_2N(NO_2)CH_2C(NO_2)_3$

Физико-химические свойства:

Белый кристаллический порошок, существует в двух модификациях α и β. Нерастворим в воде. Растворим в ацетоне, спирте, дихлорэтане. Более устойчив к нагреванию чем ТЭН. Химическая стабильность сильно зависит от способа очистки, наилучший результат получается при перекристаллизации из спирта или этанола. Плотность 1.87 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 172-180°C с разл. Чувствительность: 9см для груза 2.5 кг – 50%. По другим данным чувствительность близка к чувствительности гексогена (30 см для груза 2кг).

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 6.99МДж/кг. Скорость детонации 9100м/с при 1.85 г/см^3. Фугасность 500мл. Объем продуктов взрыва 712л/кг.

Применение:

Впервые был получен в СССР в 1952г Аванцовым. Производится в России и Китае.

Более мощное ВВ чем октоген, может использоваться вместо октогена в ВВ и ТРТ, более широкому применению мешает высокая стоимость производства. Используется в безопасных детонаторах для спец. применения.

Получение:

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. Смесь подогрели до полного растворения ЭДНА. Раствор охладили до комнатной температуре и по каплям добавили 15г нитроформа, смесь оставили на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли водой, спиртом и эфиром, а затем высушили.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 9 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1980. T382.
2. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 64.
3. Gordon Boezer, L. Kirk Lewis, Raymond F. Walker. Handbook of energetic materials for weapon s systems including ballistic and cruise missiles. Institute for defense analyses. 1995.
4. Патент US3932241.

4.4.6 N-метил-N-тринитроэтилнитрамин, вещество M, $CH_3N(NO_2)CH_2C(NO_2)_3$

Физико-химические свойства:

Белый кристаллический порошок. Хорошо растворим в спирте, дихлорэтане, **CCl_4**, воде. Летуч. Химически довольно устойчив, но гидролизуется горячей водой и щелочами при обычной температуре. Плотность 1.8 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 85.5°C. Чувствительность к удару по стандартной пробе (25см, груз 10кг) 56-68%, по другим данным 9см для груза 2.5кг (гексоген – 24см, тротил – 160 см).

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 6.78МДж/кг. Энтальпия образования –33КДж/моль. Скорость детонации 8620м/с при 1.67 г/см^3 8900м/с при 1.78 г/см^3. Фугасность 560 мл. Объем продуктов взрыва 800 л/кг.

Применение:

Предложен как компонент взрывчатых составов.

Получение:

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

4.4.7 N-этил-N-тринитроэтилнитрамин, $C_2H_5N(NO_2)CH_2C(NO_2)_3$

Физико-химические свойства:

Белый кристаллический порошок. Нерастворим в воде. Хорошо растворим в ацетоне, хуже в спиртах, дихлорэтане. Постепенно гидролизуется теплой водой. Быстро разлагается щелочами, медленно — кислотами. Плотность 1.71 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 64°C. t всп. 220°C. Чувствительность к удару по стандартной пробе (25см, груз 10кг) 50-60%.

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 5.3МДж/кг. Скорость детонации 8120м/с при 1.64 г/см^3. Фугасность 480 мл. Объем продуктов взрыва 39.5 моль/кг.

Применение:

Применяется в смесевых ВВ и как пластификатор для бездымных порохов и ТРТ.

Получение:

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

4.4.8 2′,2′,2′-тринитроэтил-4,4,4-тринитробутират, TNETNB, тринитроэтиловый эфир тринитромасляной кислоты, вещество O, $C(NO_2)_3CH_2CH_2(CO)OCH_2C(NO_2)_3$

Физико-химические свойства:

Белый кристаллический порошок, существует в 2-х формах α и β. Может перерабатываться в т.ч. и литьем. Нерастворим в воде, конц. **H_2SO_4**. Хорошо растворим в ацетоне, горячем этаноле, дихлорэтане, этилацетате, конц. **HNO_3**. Медленно гидролизуется теплой водой и разбавленными кислотами, быстро - щелочами. Реагирует с парафином и воскоподобными веществами, поэтому они не могут быть использованы для флегматизации. Плотность 1.839 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 92-92.3°C, технического – несколько ниже. t разл. ок 170°C. t всп. 220°C. 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 °C. Чувствительность к удару 30 см для груза 2кг (50%) или 18см для груза 2.5кг (50%) (гексоген -24см).

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 6.27МДж/кг. Энтальпия образования +450КДж/моль. Скорость детонации 8700м/с при 1.76 г/см^3. Объем продуктов взрыва 830л/кг.

Применение:

Впервые был получен в США в 1950г. Применяется в смесевых ВВ и как пластификатор для порохов и ТРТ. С добавкой неск. % динитронафталина или 9,10-диоксиантрацена, а также тротила служит литьевой основой для плавких ВВ повышенной мощности (с 70-х годов 20в).

Получение:

Получают взаимодействием нитроформа, формальдегида и метилакрилата в конц. **H_2SO_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:** 4.46ч 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:** 4.46ч тринитромасляной кислоты смешали с 20ч 96% серной кислоты. К смеси осторожно, при охлаждении и перемешивании добавили 3.96ч 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 – Piccatiny 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. Патенты: US2996537, US3223725, US3160654

4.4.9 бис–(тринитроэтил)формаль, TEFO, вещество К ($C(NO_2)_3CH_2O)_2CH_2$

Физико-химические свойства:

Белый кристаллический порошок, существует в двух модификациях α и β. Нерастворим в воде. Растворим во многих орг. растворителях - ацетоне, спирте, дихлорэтане, хуже в **CCl_4**. В конц. кислотах гидролизуется до тринитроэтанола, в разбавленных - устойчив. В щелочах отщепляет одну тринитроэтильную группу. Плотность 1.73 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 66-66.5°C. t всп. 220°C. Чувствительность: 8см для груза 2.5 кг (по другим данным 78±9см для 2кг груза). По другим данным чувствительность близка к гексогену.

Энергетические характеристики:

Теплота образования +387 кДж/моль. Энтальпия образования 286кал/г. Теплота взрыва 6.2МДж/кг. Скорость детонации до 8100м/с. Фугасность 530 мл.

Применение:

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).

Получение:

Может быть получен осторожным прибавлением раствора параформальдегида в конц. серной кислоте (или олеуме) к р-ру тринитроэтанола в смеси метиленхлорида и тетрахлорметана. Затем органический слой, содержащий TEFO отделяется и подвергается выпариванию в вакууме. Кристаллы очищают 3% р-ром соды и перекристаллизовывают из этанола.

Получение в лаборатории: 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 метиленхлорида. Экстракт объединили с органической фракцией, 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 истечение 1 часа перемешивания смесь разделилась на 2 слоя. Водный слой был экстрагирован 4 раза при помощи метиленхлорида (40.1г порция), 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-динитроэтилформаля, который при фторировании превращается в бис–(2-фтор-2,2-динитроэтил)формаль (FEFO), используемый в качестве пластификатора ВВ и ТРТ

Среди схожих по свойствам эфиров тринитроэтанола следует отметить:

Тринитроэтилортоформиат ($C(NO_2)_3CH_2O)_3CH$

t пл. 128°C. Плотность 1.83 г/см^3. Получают взаимодействием тринитроэтанола с хлороформом в присутствии безводного хлорида железа. Чувствительность к удару 7см (гексоген - 24см)

Тринитроэтилортокарбонат ($C(NO_2)_3CH_2O)_4C$

t пл. 169°C. Плотность 1.84 г/см^3. Получают взаимодействием тринитроэтанола с тетрахлорметаном в присутствии безводного хлорида железа в течении 24 часов. При наличии влаги образуется также Бис(тринитроэтил)карбонат. Чувствительность к удару 7см (гексоген - 24см)

Бис-(тринитроэтил)карбонат ($C(NO_2)_3CH_2O)_2CO$

t пл. 117°C. Плотность 1.88 г/см^3 Получают аналогично тринитроэтилортокарбонату, но в присутствии воды, промежуточно образуется фосген, а также взаимодействием фосгена с тринитроэтанолом в присутствии хлорида алюминия. Чувствительность к удару 16см (гексоген — 24см, тротил -160см)

В качестве пластификатора нитроцеллюлозы, ацетат-бутирата целлюлозы и др. нитрополимеров. предложен

2,2,2-тринитроэтил-2-нитроксиэтиловый эфир (TNEN) $C(NO_2)_3CH_2OCH_2CH_2ONO_2$

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°C). От нитроглицерина также выгодно отличается меньшими чувствительностью, летучестью и токсичностью при почти одинаковом энергосодержании.

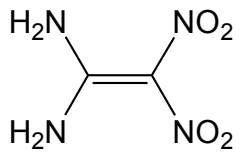
t пл. 10-11°C. Плотность 1.55 г/см^3. Практическому применению мешает довольно высокая стоимость пр-ва.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 9 – Piccatiny 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. Патенты: US 4745208, US 5256220, H644, US4122124, US3375266, US3491160, US3306939, US3389026

4.4.10 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен, DADNE, Апрол, FOX-7.

Физико-химические свойства:



Светло-желтое крист. в-во, хорошо растворим в ДМФА, N-метилпирролидин-2-оне и ДМСО (21, 32, 45 г/100мл при 20°C соответственно), очень 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 α-β осуществляется при 113-116°C (сопровождается увеличением объема на 1.9%), переход β-γ 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. Хим. весьма инертен. Хорошо совместим практически со всеми полимерами и конструкционными материалами. Плотность DADNE 1.885 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

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. Чувствительность к удару 80см (ТЭН — 12см, гексоген -24см, тротил — 160см). Малочувствителен к мех. воздействиям: 126-159 см для груза 2 кг. 35 Нм – трение (гексоген 35-38см и 12Нм соотв.), нагреванию, чувствителен к огню.

Энергетические характеристики:

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^3.

Применение:

Рассматривается как малочувствительная альтернатива гексогену и на данный момент рассматривается как очень перспективное малочувствительное ВВ повышенной мощности. Информация о синтезе 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена была опубликована шведской FOI в 1998г. В США и Германии также был проявлен большой интерес к этому веществу. Есть информация, что впервые был получен в СССР в 1990г. На данный момент производится в Швеции на полупромышленной установке.

Получение:

Может быть получен избыточным нитрованием 2-метилимидазола смесью **H_2SO_4** и **HNO_3** 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 ацетамидина гидрохлорида и диэтилмалоната в **CH_3OH** (в присутствии натрия метоксида) и последующей перекристаллизацией из **CH_3OH.** Затем продукт нитруют смесью **H_2SO_4** и **HNO_3** и выливают в воду. В качестве побочного продукта получается динитрометан. Нитрование может быть проведено растворением 2-метил-4,6-пиримидиндиона 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-пиримидиндинона и гидролизом образовавшегося полупродукта.

В качестве субстрата для нитрования также может быть использован 2-метил-1,3,4-триазин и др.

Получение в лаборатории:

К раствору метилата натрия 27.0г в метаноле добавили 28.4г ацетамидина 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°С 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 3часов 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°С до 70-80мл. Осадок отделили фильтрованием и высушили при 40°С. После экстракции ацетоном, было обнаружен, 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).

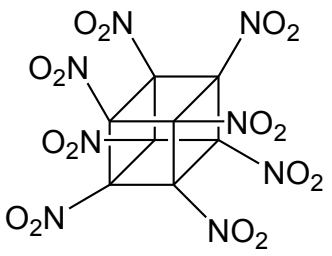
1.4г полученного продукта растворили при 15-20°С в 9 мл конц. серной кислоты, в течение 5 мин по каплям добавили 1.5мл конц. азотной кислоты. Смесь интенсивно охлаждали, чтобы удержать температуру ниже 30°С. Через 10 мин сформировался осадок 2-(динитрометилен)-4,5-имидазолидиона. Его отфильтровали, промыли трифторуксусной кислотой (3х5мл) 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. 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.
3. Helen Dorsett. Computational Studies of FOX-7, A New Insensitive Explosive. DSTO-TR-1054
4. Ian J. Lochert. FOX-7 - A New Insensitive Explosive. DSTO-TR-1238
5. 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 36th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2005
6. Roland Wild, Ulrich Teipel. CHARACTERISATION AND EXPLOSIVE PROPERTIES OF FOX 7. Proc. of 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2004.
7. 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.
8. Патент: US6312538

4.4.11 Октанитрокубан, ONC.

Физико-химические свойства:



Бесцветные кристаллы. Хорошо растворим в полярных орг. растворителей, хуже – в гексане. Расчетная плотность 2.154 г/см^3. Реальная оказалась намного ниже (1.979 г/см^3), однако исследователи надеются получить более плотный полиморф при помощи перекристаллизации. Неядовит. Химически довольно инертен.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

При нагревании до 200°С – возгоняется. Сообщается о низкой чувствительности вещества к удару.

Энергетические характеристики:

Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 9895м/с и 48.9 Гпа. Расчетная теплота образования +339ккал/моль.

Применение:

Рассматривался как весьма перспективное мощное ВВ из класса каркасных нитропроизводных, обладающих очень высокой энергетикой. Получен в небольших количествах из – за сложности синтеза (многостадийный синтез из циклопентенона). Впервые был получен в 2000г (Eaton). Для пром. пр-ва на данный момент не перспективен из-за очень высокой стоимости синтеза. По состоянию на 2000г многие характеристики вещества еще не были определены.

Определенный интерес представляют другие каркасные нитропроизводные кубана:

1,3,5,7-тетранитрокубан

t пл. 202°C. Плотность 1.814 г/см^3. 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 аминопроизводного 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.

4.4.12 Бис-(2-дифторамино-2,2-динитроэтил)нитрамин, вещество АБ, $[N_2FC(NO_2)_2CH_2]_2NNO_2$.

Физико-химические свойства:

Кристаллическое вещество, нерастворимое в воде. Термически и гидролитически более стабилен чем бис-(тринитроэтил)нитрамин. Плотность 2.044 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 102°C. Чувствителен к мех. воздействиям.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 9100 м/с при 2.033 г/см^3. Энтальпия образования -24.2ккал/кг. Теплота взрыва 1534 ккал/кг. Метательная способность при этой плотности 107.2% от октогена. Метательная способность смеси АБ/октоген 60/40 110.8% от октогена. С 15% алюминия – 109.0% от октогена.

Применение:

Впервые получен в СССР в 1969г. О практическом применении не известно. Может иметь ограниченное применение из-за высокой стоимости синтеза.

Получение:

Получают взаимодействием бис-(тринитроэтил)нитрамина с сульфитом натрия в среде уксусной кислоты до бис-(динитроэтил)нитрамина и последующим дифтораминированием при помощи NF_2SO_3F.

Литература:

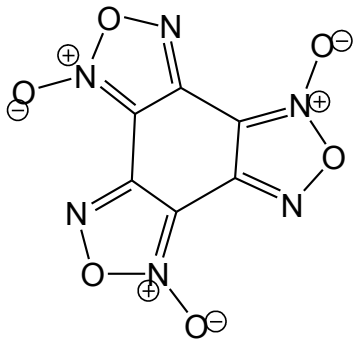
1. Vitaly Pepekin. Development of high efficiency energetic explosives. Proc. of 27th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 1996 V19.
2. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 39.

4.5 Производные нитробензофуроксанов:

Вещества содержащие фуроксановый фрагмент, встроенный в бензольное кольцо. В настоящее время среди промышленно освоенных нитробензофуроксанов единственным является бензотрифуроксан, остальные же соединения активно изучаются и нарабатываются в пилотных и полупромышленных масштабах. Нитробензофуроксаны представляют определенный интерес, т.к. они могут сочетать достаточно малую чувствительность к удару, трению, искре с повышенной мощностью и термич. стабильностью. Большинство производных нитробензофуроксанов - яркоокрашенные в-ва, с щелочами образуют чувствительные соли обычно красного цвета, калиевая соль динитробензофуроксана находит применение в качестве ИВВ. Предложены для применения в смесевых ВВ и ракетных порохах.

4.5.1 Бензотрифуроксан, гексанитрозобензол, бензо-трис-(1,2,5-оксадиазол-2-оксид), БТФ, BTF.

Физико-химические свойства:



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. При поджигании бурно сгорает голубым некоптящим пламенем. Плотность 1.901 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

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. 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. Критический диаметр 1.55 мм для 0.7 г/см^3.

Энергетические характеристики:

Мощное ВВ. Энтальпия образования +580-606кДж/моль. Теплота взрыва 5.86МДж/кг (1160ккал/кг при 0.95г/см^3, 1290ккал/кг при 1.76г/см^3). Для плотн. 1.859 г/см^3 скорость детонации 8490 м/с, давление на фронте детонационной волны 36 ГПа критический диаметр детонации ок 0.1мм. Обладает очень высокой температурой при детонации: около 4700К. Объем продуктов взрыва 655л/кг. Состав продуктов взрыва 1 моля БТФ: 2.93моля N_2, 1.56моля CO_2, 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^3). Импульс в баллистической мортире 147% от тротила (гексоген 150%).

Применение:

Впервые был получен в 1931г (Turek). Применяется в детонаторах некоторых типов, в смесях с другими ВВ (например с октогеном и TATB) и с пластификаторами, а также в некоторых ТРТ.

Получение:

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% -для этого берется 10г триаминотринитробензола на 45мл пропионовой кислоты, после нагревания смесь разбавляют водой. Неочищенный продукт обладает высокой чувствительностью к мех. воздействиям из-за наличия примеси триазидотринитробензола. Для очистки БТФ подвергают перекристаллизации из бензола.

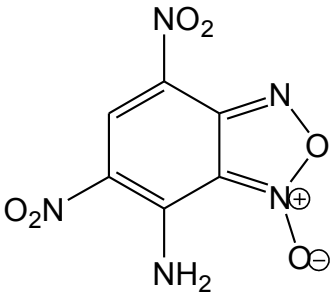
*** -** Желто-зеленые кристаллы, темнеющие на свету. Нераств. в воде, хор. раств. в ацетоне (23.11% при 17°C), несколько хуже в бензоле (5.69% при 17°C). Чувствительность к удару меньше чем у цианурtриазида, но выше чем у гремучей ртути, по другим данным менее чувствителен чем гремучая ртуть. Предлагался 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^3, плотность 1.805 г/см^3. Может быть получен взаимодействием тринитротрихлорбензола с азидом натрия в ацетоне или в спирте с выходом в 70% (Наилучший выход дает постепенное добавление тонко измельченного тринитротрихлорбензола в водно-спиртовой раствор азида натрия) Продукт может быть очищен перекристаллизацией из хлороформа. Вместо тринитротрихлорбензола 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

4.5.2 7-амино-4,6-динитробензофуроксан, ADNBF



Физико-химические свойства:

Золотисто-оранжевое кристаллическое вещество. Раств. в CH_3CN, азотной к-те. Плотность 1.902 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. ок. 270°C с разл. Чувств. к удару 160см при грузе 2.5 кг (50%), тротил –160 см. По другим данным 28-41 см для груза 2 кг (гексоген –32 см).

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 7910 м/с, по другим данным 8220 м/с. Давление на фронте дет. волны 28.2 ГПа. (расчетные величины для макс. Плотности). Теплота образования +36.8ккал/моль.

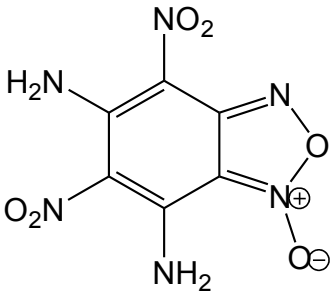
Применение:

Пилотная установка по производству функционировала в США в 90-ые годы. На данный момент состояние производства не известно.

Получение:

Получают нагреванием 3-азидо-2,4,6-тринитроанилина (продукт взаимодействия азида натрия и тетранитроанилина) с выходом 75% или аммонолизом 7-хлоро-4,6-динитробензофуроксана в органических растворителях.

4.5.3 5,7-диамино-4,6-динитробензофуроксан (CL-14)



Физико-химические свойства:

Желтые кристаллы. Раств. в ДМФА, в меньшей степени - в ацетоне и ацетонитриле. Плотн. 1.942 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. ок. 294-289°C с разл. Чувств. к удару H50 = 120см (тротил -98см), по другим данным 79см для груза 2кг (тротил 80-120см).

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 8220 м/с при 97% от кристаллической плотности. Энтальпия образования +20.63 ккал/моль. По бризантности на 8% уступает гексогену. Давление на фронте дет. волны 29.5 ГПа. (расчетная величина).

Применение:

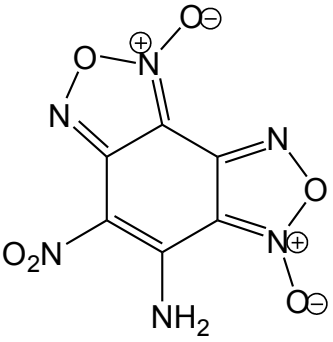
Пилотная установка по производству функционирует в США.

Получение:

Получают аммонолизом 5,7-дихлоро-4,6-динитробензофуроксана в толуоле или прямым аминированием динитробензофуроксана хлоридом гидроксиламина в р-ре гидрокарбоната K, а также взаимодействием 7-амино-4,6-динитробензофуроксана с хлоридом гидроксиламина в среде KOH. Затем калиевую соль разлагают с помощью HCl.

Получение: 7.2г Динитробензофуроксана растворили в 100мл воды, добавили 14.4г гидрокарбоната калия и 8.3г гидрохлорида гидроксиламина. Смесь перемешивают 3.5ч при 25°C. Смесь охладили до 0°C и добавили 100мл охлажденного 4H 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-динитробензофуроксана) поместили в колбу с 1 H р-ром соляной кислоты и перемешивали в течение часа.

4.5.4 Аминонитробензодифуроксан (CL-18)



Физико-химические свойства:

Желтые кристаллы. Раств. в дихлорэтане, кипящей уксусной к-те. Плотность 1.93 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. ок. 205°C. Чувствителен к электрич. искре. Чувств. к удару 56см при грузе 2.5 кг (50%) Тротил –54см.

Энергетические характеристики:

Скорость и давление детонации 8370 м/с и 33.1 ГПа соотв. (расчетные величины при макс. плотности).

Применение:

Неизвестно.

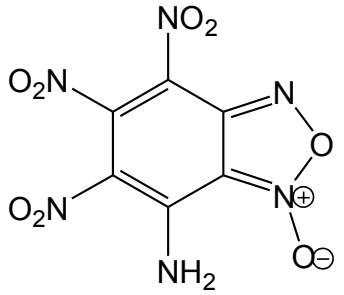
Получение:

Получают взаимодействием 1-амино-3,5-дифтортринитробензола 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 азида натрия в ледяной уксусной к-те или дихлорэтане. (Выход до 75%)

4.5.5 7-амино-4,5,6-тринитробензофуроксан (CL-17)

Физико-химические свойства:

Плотность 1.87 г/см^3.



Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. ок. 175°C. Чувств. к удару 56см при грузе 2.5 кг (50%). Тротил –54см.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 8570 м/с (расчетная величина при макс. плотности).

Применение:

Неизвестно.

Получение:

Получают нагреванием пентанитроанилина и соотв. кол-ва азида натрия в ледяной уксусной к-те или дихлорэтане.

Литература:

1. Gordon Boezer, L. Kirk Lewis, Raymond F. Walker. Handbook of energetic materials for weapons systems including ballistic and cruise missiles. Institute for defense analyses. 1995.
2. Патенты H476, US5039812, H1078, US5149818

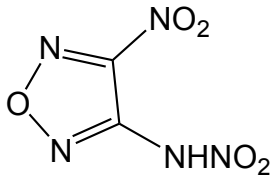
4.6 Нитрофуразаны и нитрофуроксаны

Некоторые нитропроизводные фуразанов и фуроксанов представляют значительный интерес как высокоэффективные компоненты ВВ и ракетных топлив благодаря высокой энтальпии образования фуроксановых и фуразановых фрагментов. Это, как правило, достаточно устойчивые жидкости или твердые вещества желтого цвета или бесцветные. Отличаются высокой плотностью. Многие термоустойчивы. Их главным недостатком являются низкие суммарные выходы при синтезе, некоторые нитрофуразаны и нитрофуроксаны слишком чувствительны к механическим воздействиям.

4.6.1 3-нитрамино-4-нитрофуразан.

Физико-химические свойства:

Бесцветные кристаллы. Раств. в хлороформе и др. С металлами и орг. основаниями образует взрывчатые соли. Плотность 1.93 г/см^3.



Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. ок. 60°C **t** разл. ок. 101°C.

Энергетические характеристики:

Теплота образования +60 ккал/моль.

Применение:

Соли предложены в качестве окислителя в смесевых ВВ и как компоненты ракетных топлив (соль гидроксиламина **$C_2H_4N_6O_6$** имеет **t** пл. 132°C, **t** разл. ок. 163°C. Теплота образования +18 ккал/моль. Плотность 1.875 г/см^3. Также представляют интерес соли гидразина и динитроазетидина).

Получение:

Получают окислением 3,4-диаминофуразана перокситрифторуксусной кислотой и последующим нитрованием 3-амино-4-нитрофуразана **N_2O_5** в метиленхлориде при –15 - -20°C.

Получение:

В 3х горлую колбу поместили 100г 10% р-ра пентоксида азота в метиленхлориде. Колбу поместили в баню со смесью нитрометана и сухого CO_2 охлажденную до -20°C. 9.75г аминонитрофуразана добавляли в течение 8мин при температуре не превышающей -17°C. Содержимое бани было заменено на смесь воды и льда, смесь перемешивали 3.5 часа не давая температуре подняться выше +10°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°C. Раствор охладили в морозильнике до -20°C и выдержали 16 часов. Выпавшие кристаллы отфильтровали. Выход 84%.

Получение аминонитрофуразана (ANF):

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 поднималось выше 5°С. 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°С. После добавления смесь перемешивали 18часов при комнатной температуре. Желтый раствор нейтрализовали карбонатом натрия до 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°С (Лит. 122-125°С).

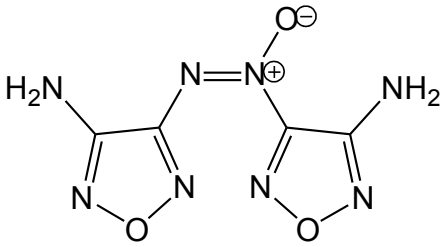
Универсальным исходным материалом для синтеза большинства нитрофуразанов является диаминофуразан (ДАФ).

1. Получение ДАФ:
   100мл 5М водного гидроксида натрия добавили к 17.6г глиоксима. Затем к смеси быстро добавили 27.8г гидрохлорида гидроксиламина. К колбе присоединили обратный холодильник и поместили колбу в масляную баню. Выдержали 6ч при 90°С. 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°С и выдержали при этой температуре 2ч. Реактор охладили и открыли. Содержимое промыли 2х20мл воды и отфильтровали кристаллы. Выход ДАФ 14.1г (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 гидроксиламина 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%).

4.6.2 3,3'-диамино-4,4'-азоксифуразан, DAAF, вещество A1.

Физико-химические свойства:

Оранжево-желтые кристаллы. Нерастворим в воде. Плотность 1.747 г/см^3.



Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

T нтр = 220°С. Практически нечувствителен к удару (более 320см для груза 2.5 кг) трению и статическому электричеству. Критический диаметр детонации 3мм. Хорошо прессуется.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 7930м/с при 1.685 г/см^3 и 30.6 ГПа. Теплота образования +106 ккал/моль.

Применение:

Предложен как достаточно доступное малочувствительное ВВ. В США проводятся работы по удешевлению синтеза.

Получение:

Получают окислением 3,4-диаминофуразана перекисью водорода в конц. серной кислоте с выходом 88%.

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°С и через капельную воронку добавили 20.23г 96% серной кислоты с такой скоростью, чтобы температура не превышала 25°С. Смесь перемешивали в течение 18 часов при комнатной температуре. Желтые кристаллы отфильтровали на пористом стеклянном фильтре, растворили в ДМФА и добавили воды для осаждения. Недавно был разработан новый быстрый способ получения DAAF путем окисления ДАФ оксоном (торговая марка окислительной смеси на основе персульфата аммония) с выходом 84%. Этот метод дает возможность получать продукт в промышленности.

4.6.3 3,3′-диамино-4,4′-азофуразан DAAzF $H_2N(C_2N_2O)$-N=N-$(C_2N_2O)NH_2$

Физико-химические свойства:

Темно-оранжевые кристаллы. Хорошо прессуется. Плотность 1.72 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Практически нечувствителен к удару (более 320см для груза 2.5 кг) трению и статическому электричеству. По термостойкости близок к гексанитростильбену.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 7600м/с при 1.65 г/см^3 и 26.2 ГПа.

Применение:

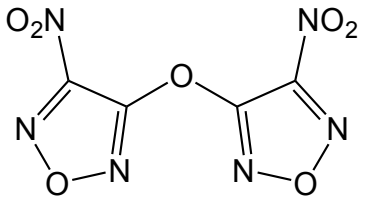
Предложен как термостойкое малочувствительное ВВ, однако уступает по большинству параметров предыдущему веществу.

Получение:

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%.

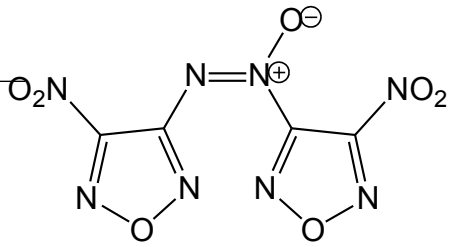
Другой способ получения: В 250мл колбу налили 67мл воды, добавили 52.03г персульфата аммония. Раствор нагрели до 50°C при перемешивании. К раствору добавили 4.17г ДАФ. Смесь нагревали до 70°C на протяжении 2часов. Смесь отфильтровали, желтые кристаллы промыли теплой водой, высушили экстрагировали примесь DAAF при помощи ТГФ. Оставшиеся кристаллы DAAzF растворили в смеси ацетонитрил/ДМСО (3:1) и осадили добавкой воды.

4.6.4 3,3-динитродифуразановый эфир.



Бесцветные кристаллы. **t** пл. 62°C. Плотность 1.907 г/см^3. Теплота образования +73 ккал/моль. Скорость детонации 9200 м/с при 1.9г/см^3. Может быть получен нагреванием 3,4-динитрофуразана в ацетонитриле в присутствии карбоната щелочного металла.

4.6.5 3,3′-динитро-4,4′-азоксифуразан (татин, DNAF)



Физико-химические свойства:

Желтые кристаллы. Плотность 1.82 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 112°C. **t** начала терм. разл ок 160°C. **t** разл ок 206°C. Критическая толщина детонации 0.1мм. По чувствительности к удару аналогичен ТЭН-у.

Энергетические характеристики:

Теплота образования +155 ккал/моль. Теплота взрыва 1700ккал/кг. Импульс по октогену 103.3%. Скорость детонации 9020 м/с при 1.78г/см^3.

Применение:

Впервые получен в 1985г в СССР. Активно изучается в США.

Получение:

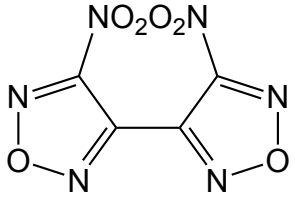
Может быть получен окислением 3,4-диаминофуразана.

Получение из DAAF:

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.

4.6.6 4,4′-динитро-3,3′-дифуразан.



Физико-химические свойства:

Плотность 1.85г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 85°C. Термически стабилен до 250°C. По чувствительности к удару близок к ТЭНу (13 см для 2.5кг груза).

Энергетические характеристики:

Теплота образования +101 ккал/моль. Расчетная скорость детонации 8650 м/с при 1.8 г/см^3.

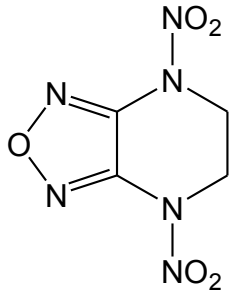
Применение:

Не известно

Получение:

Может быть получен окислением 4,4'-диамино-3,3'-дифуразана смесью конц. перекиси водорода и трифторуксусной к-ты.

4.6.7 1,4-динитрофуразано-[3,4-b]пиперазин



Физико-химические свойства:

Бесцв. пластинчатые кристаллы, раств. в ацетоне. Плотность 1.828 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 122-123°C с разл. Чувствительность к удару 163 см для 2.5 кг (92см для тротила в тех же условиях).

Энергетические характеристики:

Теплота образования +69ккал/кг. Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 8530м/с и 32,5 ГПа.

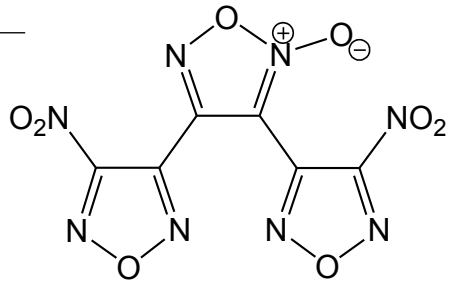
Применение:

Предложен в США 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_3**. или р-ром N2O5 в 100% HNO3

4.6.8 3,4-бис(4-нитрофуразанил-3)-фуроксан, BNFF, НФФ.



Физико-химические свойства:

Образует эвтектики с другими ВВ. Плотность 1.94 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 111°C. **t** всп. (5сек) 323°C. Критическая толщина детонации 0.14мм. Чувствительность к удару для груза 10кг и высоты 25см - 64% (октоген – 100%, гексоген – 80%), к трению 100% (как и октоген).

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 9300м/с при 1.93г/см^3. Теплота образования +540 ккал/кг. Теплота взрыва 1629ккал/кг. Импульс по октогену 99.7%.

Применение:

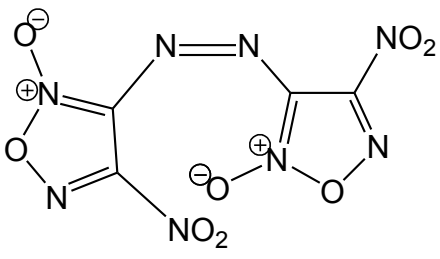
Впервые получен в СССР в 1979г. В настоящее время активно изучается в Китае и США. Предложен для применения в эластичных ВВ повышенной мощности с малым критическим диаметром (для применения в космической технике).

Получение:

Получают в 4 стадии из малонодинитрила (дицианопропана).

1) Обработка малонодинитрила нитритом натрия в кислой среде и взаимодействие полученного интермедианта с гидроксиламином в щелочной среде.
2) Обработка продукта реакции нитритом натрия в среде соляной кислоты.
3) Взаимодействие с водным раствором бикарбоната натрия.
4) Окисление персульфатом натрия в среде концентрированной серной кислоты.

4.6.9 4,4'-динитро-3,3'-диазенофуроксан, DNAF



Физико-химические свойства:

Красно-оранжевые игольчатые кристаллы. Нерастворим в воде и хлороформе. Растворим в ацетоне и нитрометане. Плотность 2.002 г/см^3. Хорошо прессуется.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Бурно разлагается без плавления при 127-128°C, по другим данным плавится при 102°C с разл. Чувствителен к удару, трению, огню. Чувствительность к удару 10см (ТЭН — 12см, гексоген -24см, тротил — 160см).

Энергетические характеристики:

Скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 9700м/с при 1.94 г/см^3 и 46.7 Гпа. Теплота взрыва 7.48МДж/кг. Метательная способность по октогену 110-111%.

Применение:

Получен в СССР в 80-х годах 20в. Практического применения не имеет из-за высокой чувствительности к механическим воздействиям.

Получение:

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.

Литература:

1. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 320.
2. Ananthakrishnan Gunasekaran etc. A convenient synthesis of diaminoglyoxime and diaminofurazan: Useful precursors for the synthesis of high density energetic materials. Technical report. 1995.
3. 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)
4. 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
5. Royse Weldon Beal. Structures and chemistry of amino and nitro furazans. University of delaware 2000.
6. J. Wang, J. S. Li, Y. G. Huamg, H. S. Dong A NOVEL HIGH ENERGY DENSITY MATERIAL COMPOUND 3,4-BIS(NITROFURAZANO)FUROXAN: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES. Proc. of 11th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice. 2008.
7. И.В. Овчинников и др. Динитродиазенофуроксан – новое сверхмощное взрывчатое вещество. Доклады академии наук. 1998, том 359, №4, с 499-502.
8. Elizabeth G. Francois, David E. Chavez*, Mary M. Sandstrom. The Development of a New Synthesis Process for 3,3'-Diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAAF). Propellants, Explosives, Pyrotechnics 35, issue 6, 527-539 (2010)
9. Патенты: US5460669, US4539405, US6552201

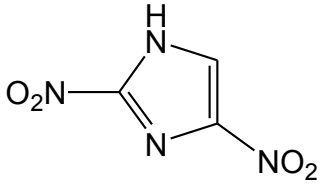
4.7 Производные имидазола, пиразина и пиридина

Указанные производные начали рассматриваться в качестве потенциальных ВВ сравнительно недавно (80-ые годы 20В). Сочетают разнообразие свойств, некоторые представляют значительный интерес, сочетая выгодную комбинацию мощности, чувствительности и термостойкости.

4.7.1 2,4-динитроимидазол, DNI-24.

Физико-химические свойства:

Бесцветный аморфный или кристаллич. порошок, нерастворимый в воде.



Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 264-267°С. Термостоек и малочувствителен к мех. воздействиям (105 см для 2.5 кг груза – кристаллизованный, тротил – 160см), но очень восприимчив к детонации.

Энергетические характеристики:

По мощности на 10-15% уступает гексогену. Скорость детонации 8130 м/с при 1.76 г/см^3. (по другим данным 7951м/с).

Применение:

Впервые был получен в начале 70-х в СССР и предложен в качестве лекарственного препарата. С начала 90-х в США рассматривается как малочувствительная альтернатива термостойким композициям и как компонент порохов.

Получение:

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_3** 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 сушки получают ок 85 г 1,4- динитроимидазола (**t** пл. 92°С, менее стабилен, и более чувств. чем DNI-24). Кристаллы медленно нагревают до 95-98°С в теч. 25 мин, затем охлаждают. Полученный аморфный порошок 2,4-динитроимидазола можно перекристаллизовать из горячего ацетонитрила.

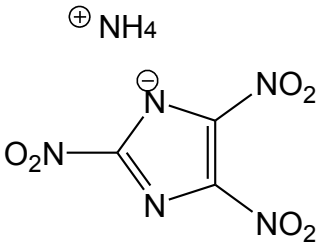
Литература:

1. 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.
2. Патент US5387297

4.7.2 Аммониевая соль 2,4,5-тринитроимидазола.

Физико-химические свойства:

Бесцветные призматические кристаллы.



Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. ок 248°С, термически стабилен до **t** пл. Чувствительность к удару для груза 2,5 кг (12tool) - 50 см (тротил -160см). Плотность 1.835 г/см^3.

Энергетические характеристики:

Теплота образования –86.02 кДж/моль. Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 8560м/с и 33 ГПа.

Применение:

Предложен как малочувствительное ВВ в США.

Получение:

Получают взаимодействием эфирного р-ра тринитроимидазола с безводным аммиаком при 0°С (соли тринитроимидазола и щелочных металлов, также взрывчаты, но имеют склонность к перепрессовке). Тринитроимидазол в свою очередь получают нитрованием 2,4-динитроимидазола нитрующей смесью.

4.7.3 1-метил-2,4,5-тринитроимидазол MTNI

Физико-химические свойства:

Желтое кристаллическое вещество, растворимое в спирте. Плотность 1.768 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 82°С. Чувствительность к удару 14.6 Дж (Тротил - 47Дж, Гексоген - 7.4Дж, композиция В – 19.8Дж). По другим данным чувствительность 70см (Тротил – 65см, гексоген -25см).

Энергетические характеристики:

По мощности аналогичен гексогену. Расчетная теплота образования +40.7ккал/моль.

Применение:

Перспективное ВВ, предложенное как плавкая основа для малочувствительных литьевых смесей.

Получение:

Получается обработкой калиевой соли тринитроимидазола диазометаном или диметилсульфатом.

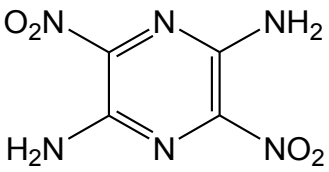
Литература:

1. Jin Rai Cho etc, A Candidate of New Insensitive High Explosive; MTNI. Proc. of Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium 2000. Texas.
2. Патенты: US7304164, US4028154.

4.7.4 2,5-диамино-3,6-динитропиразин, ANPZ-i

Физико-химические свойства:

Темно-желтое крист. в-во. Раств. в метаноле и ацетонитриле.



Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. ок. 288°С с разл.

Энергетические характеристики:

Расчетная скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 8630м/с и 34,9 ГПа. при плотности 1.88 г/см^3.

Применение:

Предложен как малочувствительное ВВ.

Получение:

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.

4.7.5 2,6-диамино-3,5-динитропиразин, ANPZ.

Физико-химические свойства:

Плотн. 1.84 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t разл. 357°C.

Энергетические характеристики:

Расчетная скорость детонации 8560м/с.

Применение:

Предложен как малочувствительное ВВ.

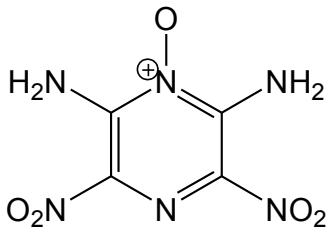
Получение:

Получают взаимодействием 2,6-дихлорпиразина с метоксидом натрия, затем проводят 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. Также получают из 2-метокси 6-хлорпиразина с суммарным выходом 52-75%.

4.7.6 2,6-диамино-3,5-динитропиразин-1-оксид, LLM-105, PZO, И-2, N-оксид.

Физико-химические свойства:

Желтые кристаллы, растворим в ДМСО, плохо растворим в других растворителях. Плотность 1.913 г/см^3.



LLM-105

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t разл. 347°C. Чувствительность к удару 117 см для 2.5 кг (гексоген –30-32см)

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 4.92МДж/кг. Скорость детонации 8390м/с при 1.84 г/см^3. Скорость детонации смеси 95% LLM-105 и 5%Viton A 7980 м/с при 1.77 г/см^3.

Применение:

Впервые был получен в 1985г в СССР. Предложен в США и Англии в качестве малочувствительного термостойкого ВВ для снаряжения специальных боеприпасов

Получение:

Может быть получен окислением 2,6-диамино-3,5-динитропиразина перекисью водорода в трифторуксусной к-те.

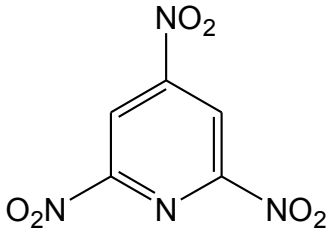
Литература:

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 33rd 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
5. SU1703645

4.7.7 2,4,6-Тринитропиридин, TNPy

Физико-химические свойства:

Желтые кристаллы. Плотность 1.77 г/см^3.



Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 162°C с последующей возгонкой. Чувствительность к удару 4.5-6.5Нм (тротил 15Нм), к трению малочувствителен.

Энергетические характеристики:

Теплота образования +437.9кДж/кг, энтальпия образования +368.5кДж/кг. Теплота взрыва 4.42МДж/кг (вода - жидкость). Объем продуктов взрыва 818л/кг. Скорость детонации 7470м/с при плотн. 1.66 г/см^3.

Применение:

Впервые был описан Багалом Л.И. в 1969г. Практического применения по-видимому не найдет, из-за существования более дешевых аналогов и склонности к гидролизу.

Получение:

Получают восстановлением тринитропиридин-N-оксида нитритом натрия в серной кислоте. Предложен в качестве ВВ.

Литература:

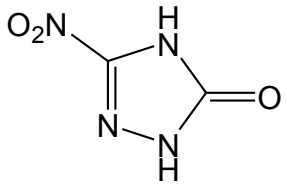
1. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p358
2. H.H.Licht and H.Ritter. 2,4,6-trinitropyridine and related compounds, synthesis and characterization. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 13, 25-29 (1988)

4.8 Производные триазола

Как и предыдущий класс веществ, производные 1,2,4-триазола начали рассматриваться в качестве потенциальных ВВ сравнительно недавно (70-ые-80-ые годы 20В) в связи с развитием концепции боеприпасов пониженной уязвимости. Достаточно интересный класс ВВ с разнообразными свойствами. Нитротриазолон производится во Франции, Великобритании и США в значительных количествах, 3-амино-5-нитро-1,2,4 триазол нарабатывается на полупромышленных установках, его предполагается использовать вместо освоенного ТАТБ.

4.8.1 5-оксо-3-нитро-1,2,4-триазол, нитротриазолон, оксонитротриазол, NTO, НТО.

Физико-химические свойства:



Бесцветное кристаллическое вещество. Известен в 2-х полиморфных формах - α и β. β-форма (плотность 1.88 г/см^3) при хранении медленно превращается в α (Плотн. 1.93 г/см^3). α – форма получается при медленном охлаждении горячего р-ра нитротриазолона в разл. растворителях. β-форма получается при перекристаллизации из метанола или из системы этанол/дихлорметан.

Умеренно растворим в спирте, ацетоне (1,68 г/100г при 19°С), ДМСО, ДМФА, диоксане и др. Плохо растворим в хол. воде (1,28 г/100г при 19°С, ок. 10 г/100г при 100°С). 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 пиросоставах). Серебряная соль довольно чувствительна к удару. Нетоксичен. Критический диаметр детонации при плотности 1.87г/см^3 – ок 25мм.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Термостоек (потеря газа за 48ч: при 120°С - 0.3 см^3/г). Однако легко воспламеняется. Температура начала разлож. 224°С. Плавится при 269°С с разложением. Практически нечувствителен к удару – ок. 290 см (для гексогена 22-41см, тротил – 148см) менее чувств. к трению чем тротил, малочувств. к искре. По другим данным чувствительность к удару H50 = 92 см для груза 2 кг (тротил – 80см).

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 7770м/с при плотн. 1.69 г/см^3 (заряд – медная трубка диаметром 4 мм) 8200м/с при 1.87 г/см^3 (заряд диаметром 41мм). Теплота взрыва 3.49мДж/кг. По метательному действию аналогичен ТАТБ и слегка превосходит тротил. Теплота образования -14.3 ккал/моль. Энтальпия образования -185.1ккал/кг.

Применение:

Впервые был получен в 1905г (Manchot), однако интерес как к малочувствительному ВВ был проявлен лишь в середине 80-х годов 20в во Франции. 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 в малочувствительных ВВ, а также с полимерами и, в некоторых случаях, для замены ТАТБ в авиабомбах. Предложен как компонент газогенерирующих составов и бездымных порохов с пониженным разгарно-эррозионным действием - вместо нитрогуанидина (с нитроглицерином и нитроцеллюлозой) напр. состоящий из 30%нитроглицерина, 28%нитроцеллюлозы, 40% нитротриазолона, 2% 2-нитродифениламина (стабилизатор).

Прессованная смесь из 95% и 5% полиглицидилнитрата имеет скорость детонации 7638м/с при плотн. 1.722 г/см^3, 7972м/с при 1.847 г/см^3. (заряд диаметром 1 дюйм).

Литьевая смесь нитротриазолон/тротил – 50/50 имеет скорость детонации 7340м/с при 1.73 г/см^3. Крит. диаметр – 16 мм.

Аммониевая соль нитротриазолона способна образовывать легкоплавкие эвтектики с нитратом аммония, что может быть использовано для получения дешевых литьевых ВВ.

Получение:

1. **Получение в лаборатории:**
   115 мл 85% муравьиной кислоты поместили в 500мл колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром. Кислоту нагревают до 70-75°С и добавляют небольшими порциями 115.5г семикарбазида гидрохлорида. Когда прекратится выделение хлороводорода смесь нагревают до 85-90°С и выдерживают 6-8ч. После охлаждения, смесь выпаривают досуха, добавляют 200мл воды и опять выпаривают досуха. Операцию повторяют, заливают 140мл воды, доводят до кипения и охлаждают до 10°С. Выход триазолона 80% **t** пл. 234°С.
   Кристаллы небольшими порциями засыпают в 250 мл 70% **HNO_3** (молярное соотн. 1:4-1:8). При нитровании происходит выделение тепла и окислов азота. Температуру необходимо поддерживать 55-60°С (максимально до 75°С) После окончания реакции смесь охлаждается до 5°С, продукт отфильтровывался и отмывался водой со льдом. Перекристаллизовывался из горячей воды. Для получения округлых кристаллов можно перекристаллизовать из спирта или ДМСО. (выход НТО 83-90%, суммарный – около 65%).
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°С при помешивании. После завершения реакции образования триазолона гидрохлорида, прилили смесь 100мл конц. **HNO_3** и 20мл **H_2SO_4** и поддерживая температуру 65°С продержали 1.5-2 ч. Затем смесь охладили, кристаллы промыли холодной водой и перекристаллизовали из кипящей воды. Выход 77%.
   Нитротриазолон кристаллизуется из воды в виде больших игольчатых кристаллов, склонных к обр. агломератов, что затрудняет их использование в литьевых смесях. Для получения сферических кристаллов также можно провести кристаллизацию из горячего спирта, соблюдая опр. режим охлаждения. В промышленности НТО перекристаллизовывают из ДМСО.

***** - 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. Matthew W. Smith and Matthew D. Cliff. NTO-Based Explosive Formulations: A Technology Review. DSTO-TR-0796. 1999.
4. М.С.Певзнер. Производные 1,2,4-триазола – высокоэнергетические соединения. Российский химический журнал. Том XLI (1997). №2. с 73.
5. Патенты: RU2287526, US4733610, US 5034072, H861, US4894462, H719, US4999434, US5112983, H990, US5039816.

4.8.2 1,1′-динитро-3,3′-аза-1,2,4-триазол.

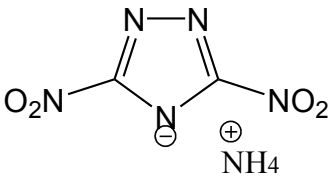
t разл. 130°С без плавления. Теплота образования +94.4ккал/моль. Плотность 1.77 г/см^3. Получают окислением избытком перманганата калия 3-амино-1,2,4 триазола в щел. среде, затем 3,3′-аза-1,2,4-триазол отделяют и нитруют смесью уксусного ангидрида и конц. **HNO_3**. Предложен в качестве компонента газогенерирующих 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°С 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°С. После перемешивания в течение 1ч. при 6°С, реакционную смесь вылили в ледяную воду и оставили на 12часов при 0°С. Осадок промыли водой и перекристаллизовали из ацетона. Выход около 40%.

4.8.3 Аммониевая соль 3,5 динитро -1,2,4 триазола, ADNT



Физико-химические свойства:

Бесцв. крист, раств в воде (28г/100мл). Гигроскопичен, при отн. влажности более 35% поглощает влагу из воздуха с обр. дигидрата. Плотность 1.632 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 170°C с выделением аммиака. Чувств. 59 см при 2.5 кг грузе.

Энергетические характеристики:

Давление на фронте дет. волны 26.2 ГПа.

Применение:

Предложен в США 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^3 и 1.63 г/см^3 соотв. Чувствительность 65 см при 2.5 кг грузе.

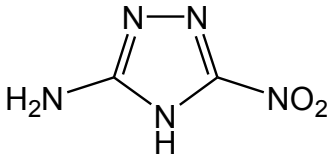
Получение:

Получают аммонолизом 3,5 динитро-1,2,4-триазола*.

Получение:

Раствор 30г (0.3 моль) 3,5-диамино-1,2,4 триазола в 1100мл 0.68М (1.5 моль H+) 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 H+) 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 в раствор добавляют нерастворимые в воде вторичные и третичные амины, образующие с динитротриазолом соли растворимые в толуоле. 20% толуоловый раствор этих солей насыщают аммиаком, в результате чего АДНТ выпадает в осадок. АДНТ перекристаллизовывают из смеси этилацетата и ацетона (90/10 по объему). АДНТ также может быть экстрагирован этиловым эфиром в лаборатории, но из-за взрывоопасности применение эфира неприемлемо в пром-ти.

4.8.4 3-амино-5-нитро-1,2,4 триазол. ANTA.



Физико-химические свойства:

Лимонно-желтые. крист., слегка раств в воде. Плотность 1.819 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 238°C с разл. Термоустойчив до **t** пл. Стабильность в вакууме 0.3мл газа с 1г вещества за 48ч при 120C. К удару практически невосприимчив (как TATB)

Энергетические характеристики:

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. На 7% менее эффективен чем TATB.

Применение:

Впервые был синтезирован в СССР в 1979г. Предложен в США в качестве дешевой альтернативы TATB.

Получение:

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, pH уменьшили до 4 добавлением ~ 30мл 10% соляной кислоты. Осадок отфильтровали и высушили. Выход 0.99г (94%)

*** - 3,5-динитро-1,2,4-триазол.**

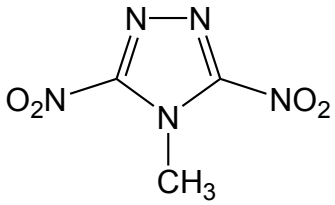
Желтое гигроскопичное кристаллич. вещество. Хор. растворим в воде, ацетоне и т.п. Сильная кислота, с металлами, щелочами, некоторыми орг. в-вами образует чувствительные соли. Малочувствителен к мех. воздействиям. **t** пл. ок. 255°C. Получают окислительным нитрованием 3,5 диамино -1,2,4 триазола (гуаназол – исп. как гербицид) избытком нитрита натрия в разб. **H_2SO_4**. Другой метод основан на реакции Зандмейера: нитровании через стадию образования диазосоединений.

Получение 3,5-динитро-1,2,4-триазола без использования конц. кислот: 150 г нитрата меди тригидрата растворили в 900 мл. 40% р-ра нитрита натрия, смесь нагрели при помешивании до

90°С и добавили 30г гуаназола, смесь выдерживали в течение 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.

4.8.5 1-метил-3,5-динитро-1,2,4-триазол



Бесцв. крист. нераств. в воде. Термоустойчив, может перерабатываться литьем, **t** пл. ок. 98°С. По мощности аналогичен тетрилу, но по чувствительности близок к тротилу (155см для груза 2.5 кг – 50%, тротил – 160см). Плотность 1.68г/см^3. Предложен для использования в детонаторах вместо тетрила и в литьевых смесях.

4.8.6 1-(2-нитроэтил)- 3,5 динитро -1,2,4-триазол

ВВ способное заменять тетрил, **t** пл. 147°С. **t** всп. 274°С. Плотность 1.76г/см^3. Получают взаимодействием динитротриазола с нитроэтиленом при комнатной температуре.

Литература:

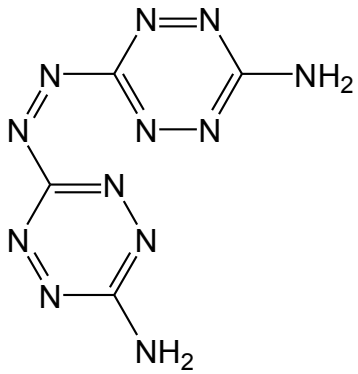
1. Т.П. Кофман. 5-амино-3-нитро-1,2,4-триазол и его производные. ЖорХ. 2002, Т.38. Вып.9. с.1289
2. Mary M. Stinecipher. Eutectic composite explosives containing ammonium nitrate LLNL, Livermore, CA LA-UR-81-917
3. R.L.Simpson and others. Synthesis, properties and perfomance of the high explosive ANTA. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 19, 174-179 (1994)
4. Патенты: US5110380, US4236014, US4628103, US3111524, US3054800

4.9 Высокоазотные энергоемкие вещества.

Достаточно интересный класс веществ, недавно предложенных в качестве ВВ. Их разработка ведется, в основном в Германии и США. В отличие от традиционных энергетических материалов, подобные ВВ берут свою энергию главным 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.

4.9.1 3,3'-азобис-(6-амино-1,2,4,5-тетразин), DAAT.

Физико-химические свойства:



Ярко-красное кристаллическое вещество. В воде и большинстве орг. Растворителей не растворим. Плохо растворим в ДМСО и ДМФА. С ДМСО образует комплексы, которые разрушаются при кипячении с водой, что используют для его получения. Плотность 1.84 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Для 3,3'-азобис-(6-амино-1,2,4,5-тетразин)-а **t** пл. ок 252°С с разложением. Стабилен до **t** пл. По другим данным начало термического разложения 288°С. Малочувствителен к удару, трению, искре. Восприимчивость к удару 70см для груза 2.5 кг (октоген -25см).

Энергетические характеристики:

Скорость детонации в смеси с 5% фторкаучука 7400м/с при 1.64г/см^3. Теплота образования +862кДж/моль (по последним данным +1035кДж/кг).

Применение:

Представляет интерес как высокоазотное ВВ. 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/см3. Расчетная скорость детонации 9.0км/с и чувствительность к удару ок. 20см для груза 2.5 кг (октоген – 25см).

Получен также

4.9.2 3,6-диамино-1,2,4,5-тетразин-1,4-диоксид, LAX-112, TZX.

Физико-химические свойства:

Плотность 1.86 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Чувствительность к удару 200см (ТЭН — 12см, гексоген -24см, тротил — 160см).

Энергетические характеристики:

Теплота образования 39 ккал/моль. Скорость детонации 8.85 км/с – расчетная.

Применение:

Не известно

Получение:

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 окислением полупродукта нитрозными газами.

На данный момент изучаются и другие производные тетразина, пригодные для использования в качестве ВВ.

Литература:

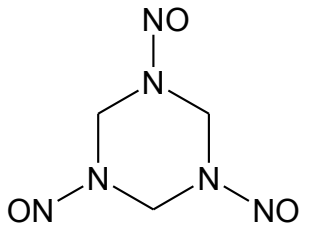
1. Jochen Kerth and Stefan Lobbecke. Synthesis and characterisation of 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) DAAT – A new promising nitrogen-rich compound. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 27, 111-118 (2002)
2. Darren L. Naud, Michael A. Hiskey . High-Nitrogen Explosives . Proceedings of the Twenty-Ninth International Pyrotechnics Seminar . July 14-19, 2002.
3. Патенты: US6342589, US5281706

4.10 Нитрозосоединения

Среди нитрозосоединений в качестве энергоемких материалов рассматривалось 2 вещества – циклотриметилентринитрозамин (ЦТМНА) и тетранитрозотетраазадекалин (Вещество Ц-2). Особенностью этих соединений является отсутствие потребности в концентрированных кислотах при их производстве. Однако химическая стойкость этих веществ низка. По этой причине ЦТМНА рассматривается как альтернативное ВВ на случай крупномасштабной войны, а Ц-2 является компонентом и модификатором некоторых порохов отечественного производства. Большинство нитрозаминов – сильнейшие канцерогены, однако канцерогенность именно ЦТМНА и Ц-2 не подтверждена экспериментально.

4.10.1 Циклотриметилентринитрозамин, ЦТМТНА, ТТТ.

Физико-химические свойства:



Представляет собой светло - желтые кристаллы плохо растворимые в воде (0.2% при 20°С), хор. растворимые в ацетоне (68.5 г на 100 г при 20°С, 180.8 при 50°С), метаноле. Химически нестоек; разлагается кислотами (бурно), 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°С 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 с **t** пл. 55°С, **t** разл. 85°С. Плотность 1.586 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 107°С. Разлагается выше 150°С. Чувствительность к удару (12 tool с наждачной бумагой) 138 см (тротил — 160см, гексоген 41см).

Энергетические характеристики:

Бризантность по Касту 4.7мм (гексоген - 5.9мм, тротил - 4.2мм). Бризантность 102-118% от тротила (песочная проба). Бризантность по PDT 58.9 (гексоген — 62.5, тротил — 49.0) Фугасность 369 мл. Работоспособность в баллистической мортире 134% от тротила. Теплота образования 68.3 ккал/моль. Теплота взрыва 3.78 МДж/кг (980ккал/кг при 0.72г/см^3, 1200ккал/кг при 1.51г/см^3). Объем продуктов взрыва 853 л/кг. Скорость детонации 7800 м/с при плотн. 1.53 г/см^3.

Применение:

Во время 2-ой мир войны ограниченно применялся немцами в литьевых смесях с тротилом и прессованный до 1.5 г/см^3 с добавкой 2.5% фенантрена и 1% дифениламина в качестве стабилизаторов. В последнее время, судя по отдельным публикациям, возник интерес к использованию ЦТМТНА в качестве малочувствительной литьевой основы для мощных ВВ типа гексогена.

Получение:

Получают при сливании р-ров нитрита натрия, уротропина (5:1 моль) и слабой минеральной к-ты (соляная, серная, азотная) при температуре около 0°С 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 pH 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 перекристаллизовывают 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 ЦТМТНА 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 6Н соляную кислоту в соотношении необходимом для удержания pH=1. Смесь выдержали 30мин при 0°С и отфильтровали. Выход 4.4г (50%) Т пл. 104.5-106°С.
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 Т пл. 106-107°С.

   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°С. 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°С, во избежании значительных потерь продукта.

ДНПТ – динитрозопентаметилентетрамин.

Светло-желтый кристаллический порошок Т пл. 215°С с разл.

Не растворим в воде, растворим в горячем спирте. Горячей водой быстро гидролизуется 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°С и pH>3.

1. **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. Т пл. 207-209°С.
2. **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°С 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. Т пл. 215°С.

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 – Piccatiny 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. Хмельницкий Л.И. Справочник по бризантным взрывчатым веществам Ч2 – М 1962 С 197,208.
5. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 131
6. 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
7. W.E.Bachmann and N.C.Deno, The nitrosation of hexamethylenetetramine and related compounds, JACS 73, 2777 (1951)
8. P.Aubertein, Sur la trimethylene trinitrosamine, Mem poudres 33, 227 (1951)
9. S. Iyer. Explosive desentisation studies via chemical group modification. Nitroso-derivatives of RDX and 3-amino-TNT. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 7, 37-39 (1982).

4.11 Энергоемкие соли азотной кислоты

Получают обычным сливанием разбавленной азотной кислоты и водного раствора органического соединения из класса аминов. Обладают менее выраженными взрывчатыми свойствами чем обычные штатные вв из класса нитраминов или ароматических нитросоединений и используются для составления взрывчатых смесей. При сильном уплотнении обычно теряют способность к детонации. В практике обычно не считаются ВВ из-за ряда специфических свойств, мешающих практическому использованию в чистом виде. Принято, считать что нитрат аммония не обладает свойствами ВВ из-за очень большого критического диаметра, но приобретает взрывчатые свойства при смешении с горючими компонентами. К тому же это вещество настолько широко используется как высокоэффективное и дешевое азотное удобрение, что признание его в качестве ВВ с запретом к реализации можно было бы назвать «экономическим вредительством». Нитрат аммония является наиболее важным представителем этой группы соединений. Производится в огромном количестве и применяется как окислитель во взрывчатых смесях, смесевых ракетных топливах, пиротехнических составах, а также в качестве удобрения.

4.11.1 Нитрат аммония, азотнокислый аммоний, аммиачная селитра, AC, AN, NH_4NO_3

Физико-химические свойства:

Бесцветные кристаллы. Образует 5 крист. форм. Ниже –16.9°C устойчива альфа – форма (при -25°C плотн. 1.71 г/см^3). В интервале –16.9 - +32.2°C бета-модификация (при 25°C плотн. 1.725 г/см^3). В диапазоне +32.2 - +84.2°C гамма-модификация (при 40°C плотн. 1.661 г/см^3), при +84.2 - +125.2°C дельта-модификация (при 93°C плотн. 1.666 г/см^3), в пределах от +125.2°C до **t** пл. эпсилон - модификация (при 130°C плотн. 1.594 г/см^3).

Очень гигроскопичен, легко слеживается. Устойчивая при обычной температуре бета-модификация не слеживается при увлажнении менее 0.5%. При нагревании выше +32.2°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. Растворимость в воде 119 г /100 г при 0°C, 212 г /100 г при 25°C, 346 г /100 г при 50°C, умеренно растворим в метаноле (14% при 18.5°C), хуже – в этаноле, пиридине. Реагирует с серой, сульфидами, цинком, магнием и др. Образует эвтектические смеси с другими неорг. нитратами и мочевиной с низкой **t** пл. Например сплав **NH_4NO_3**:мочевина 85:15 имеет **t** пл. 75°C, что может быть использовано для изготовления плавких ВВ.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 169.6°C. В интервале 200-260°C разлагается до закиси азота и воды, при дальнейшем нагревании разлагается до азота, кислорода, окислов азота и воды, при быстром нагревании может произойти тепловой взрыв. Плавлению предшествует стадия частичной возгонки, заметно охлаждающая пов-ть горящей смеси, являющаяся причиной плохой воспламеняемости и медленного горения смесей на основе **NH_4NO_3**. Практически невосприимчив к удару, трению, огню. Маловосприимчив к детонации. Жидкий – более восприимчив к удару и детонации. Считается, что абсолютно чистый нитрат аммония не детонирует и имеет высокую термическую стойкость. Катализаторы термического разложения: соединения хрома, напр. дихроматы, некоторые соед. меди, ферроцианиды и их комплексы, особенно "берлинская лазурь", а также оксиды переходных металлов.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации в чистом АС 1500м/с при 1.0 г/см^3. Фугасность 180-220 мл. Работоспособность в баллистической мортире 79% от тротила. Энтальпия образования -87.27 ккал/моль. Теплота образования -365кДж/моль. Теплота взрыва 1441кДж/кг. Объем продуктов взрыва 980л/кг.

Применение:

Впервые был описан Глаубером еще в 1659г. С начала 19В иногда использовался для частичной замены нитрата калия в дымном порохе, с конца 19В как компонент ВВ.

В настоящее время имеет широчайшее применение как компонент ВВ промышленного (аммониты, аммотолы и др.), военного назначения а также как дешевый окислитель в ракетных топливах и газогенерирующих составах. Аммиачноселитренные ВВ, предназначенные для военных нужд производятся только в военное время из-за ограниченного срока их хранения. При изготовлении зарядов АСВВ и твердых ракетных топлив необходимо учитывать явление фазовых переходов при изменении температуры. Добавка солей калия и некоторых других веществ предотвращает эти переходы (напр. около 10% нитрата калия или 3-5% калия динитрамида). В больших количествах применяется как удобрение, такая аммиачная селитра подвергается грануляции и содержит спец. добавки, препятствующие слеживанию.

Получение:

Насыщение разбавленной азотной кислоты аммиаком.

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 – Piccatiny 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.

4.11.2 Нитрат гуанидина $(NH_2)_2C=NH\bullet HNO_3$

Физико-химические свойства:

Бесцветные кристаллы. Растворимость в воде 15 г /100 г при 20°С, 47 г /100 г при 55°С, 128 г / 100 г при 90°С, растворим в горячем спирте и ацетоне. Катализаторы разложения: $\mathbf{V_2O_5}$, $\mathbf{Cu_2Cl_2}$ и др.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 215°С. **t** разл. 315°С. Практически невосприимчив к удару, маловосприимчив к детонации.

Энергетические характеристики:

Энтальпия образования -93ккал/моль. Теплота образования -726.1ккал/кг. Скорость детонации 3760м/с при 1.0 г/см^3. Плотность 1.436 г/см^3. Насыпная - 0.61-0.65 г/см^3. Фугасность 140 мл (по др. данным 240мл). Объем продуктов взрыва 1083л/кг. Теплота взрыва 1.87МДж/кг.

Применение:

Применяется при изготовлении некоторых ВВ (обычно в смесях и сплавах с нитратом аммония), как добавка к спец. бездымным порохам, а также в пиротехнике как компонент газогенерирующих составов. Сырье для получения малочувствительного взрывчатого вещества - нитрогуанидина.

Получение:

Соли гуанидина обычно получают осторожным сплавлением 10% избытка соотв. аммониевых солей с мочевиной в присутствии силикагеля при 150-190°С, лучше под атм. $\mathbf{NH_3}$ или с цианамидом (дицианамидом) при 150-160°С: $\mathbf{NH_4NO_3 + 2(NH_2)_2CO = (NH_2)_2C=NH\bullet HNO_3 + 2NH_3 + CO_2}$. Процесс экзотермичен и взрывоопасен, поэтому разработан способ получения нитрата гуанидина взаимодействием цианамида кальция с нитратом аммония при 95°С. (Гуанидин $\mathbf{(NH_2)_2C=NH}$ – бесцв. расплывающееся на воздухе в-во. **t** пл. 50°С Сильная щелочь; на коже вызывает ожоги. Получают напр. взаимодействием аммиака и цианамида $\mathbf{NH_2CN}$)

1. **Получение из дициандиамида:**
   В масляную баню, нагретую до 160°С 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°С. 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. Патенты: US2464247, US4535185

4.11.3 Нитрат мочевины $CO(NH_2)_2\bullet HNO_3$

Физико-химические свойства:

Бесцветные кристаллы. Труднорастворим в холодной воде. Гигроскопичен. Растворим в горячем спирте. Водные растворы имеют сильнокислую реакцию, корродирует металлы. При повышенной

температуре разлагается с выделением **HNO_3**. Плотность 1.65 г/см^3 (прессованный при давлении 3000кг/см^2). Насыпная плотность – 0.6 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. ок. 163°С с разл. Практически невосприимчив к удару и огню, но более восприимчив к детонации чем по АС или нитрат гуанидина.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 3400м/с при 0.85 г/см^3 и 4700м/с при 1.2 г/см^3 для соответственно 30 мм бумажного и стального корпуса, инициировалась с помощью 1.5г гремучей ртути. По другим данным 5080м/с при 1.2 г/см^3. Фугасность ок. 265 мл. Работоспособность в баллистической мортире 92% от тротила. Объем продуктов взрыва 896л/кг. Теплота образования -96.3ккал/моль. Энтальпия образования -1093ккал/кг. Теплота взрыва 2.46МДж/кг.

Применение:

Слабоспрессованная смесь с аммиачной селитрой 50:50 хорошо восприимчива к детонации, способна детонировать от детонатора №6, раньше применялась в качестве пром. ВВ. Может быть использован в качестве удобрения на щелочных почвах.

Получение:

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

4.11.4 Динитрат этилендиамина, этилендиаминдинитрат, PH-salz, EDDN, DIAMIN $(CH_2NH_2)_2 \bullet 2HNO_3$

Физико-химические свойства:

Бесцветные кристаллы. Хорошо растворим в воде и гигроскопичен. Плотность 1.577 г/см^3. По др. данным 1.595г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 185-187°С. Разлагается с выделением окислов азота при 270°С. **t** всп. 370-400°С. Маловосприимчив к удару (50% взрывов для груза 10кг и высоты 2.5м) и трению.

Энергетические характеристики:

Теплота образования -807.4ккал/кг. Энтальпия образования -839.2ккал/кг. Теплота взрыва 3.09МДж/кг. Скорость детонации 6915м/с при 1.50 г/см^3 Бризантность 96% от тротила (песочная проба). Восприимчивость к детонации: 50г ЭДДН при плотн. 1.23 г/см^3, 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 112-128% от тротила.

Применение:

Исследовалось использование в эвтектических литьевых смесях с нитратами аммония и калия для применения в авиабомбах. Например 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 эвтектика состоит из нитрата аммония –39%, этилендиаминдинитрата –46%, нитрогуанидин – 8%, нитрат калия –7% плавится при 98°С, затвердевает при 81°С. Скорость детонации может достигать 8020м/с при 1.64 г/см^3(литой). Литьевая эвтектика 50:50 этилендиамин динитрат:нитрат аммония имеет скорость детонации 5990 м/с при 1.62 г/см^3. Т пл. 100°С. По характеристикам аналогична амматолу 50/50 и может применяться для тех же целей.

Получение:

Осторожное смешивание разбавленной азотной кислоты и этилендиамина.

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 – Piccatiny 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.

4.11.5 Нитрат метиламина $CH_3NH_2 \bullet HNO_3$

Физико-химические свойства:

Бесцветные кристаллы. Очень хорошо растворим в воде. Очень гигроскопичен (как нитрат аммония или даже выше). С неорг. нитратами обр. легкоплавкие эвтектические смеси, напр. 67% метиламиннитрата и 33% нитрата аммония имеют **t** пл. 55,5°С. Плотность 1.422 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл.109-111°С. **t** начала интенсивного разложения 195°С. Маловосприимчив к удару, но хорошо восприимчив к детонации. Выше 1.3 г/см^3 теряет способность детонировать.

Энергетические характеристики:

Теплота образования -862ккал/кг. Энтальпия образования -896 ккал/кг. Скорость детонации 3280м/с при 1.1 г/см^3 (заряд в трубе диаметром 30 мм) и 6100м/с при 1.2 г/см^3. Фугасность 325 мл. Теплота взрыва 3.61МДж/кг, по другим данным 2.698 кДж/кг. Объем продуктов взрыва 1027л/кг.

Применение:

Применяется как компонент водонаполненных аммиачноселитренных ВВ.

Получение:

Получают нейтрализацией метиламина азотной к-той. И по реакции $\mathbf{2CH_2O + NH_4NO_3 => CH_3NH_2 \bullet HNO_3 + HCOOH}$ в присутствии формиата натрия при **t** до 95°С. Однако конверсия обычно не превышает 40%. Охлажденную смесь нитрата метиламина и аммиачной селитры используют непосредственно для изготовления водонаполненных ВВ.

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 – Piccatiny 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. Патенты: FR815880, GB1548827

4.11.6 Триаминогуанидиннитрат, TAGN $H_2N\text{-}N{=}C(NHNH_2)_2 \bullet HNO_3$

Физико-химические свойства:

Бесцветные кристаллы. Умеренно растворим в холодной воде (1.47г на 100г воды при 0°С, 4.5г на 100г воды при 25°С, 22г на 100г воды при 65°С). Плотность 1.5 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 216°С с разл. **t** всп. 260°С. Маловосприимчив к удару.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 5350м/с при 1.0 г/см^3 и 7930м/с при 1.46 г/см^3. 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.

Применение:

Применяется для изготовления газогенерирующих составов и специальных низкотемпературных порохов, предназначенных для использования в скорострельном оружии.

Получение:

Получают взаимодействием нитрата гуанидина с 3-мя молями гидразин-гидрата в течение 4 часов при 100°С.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 9 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1980. T28-T29.
2. Rudolf Meyer «Explosives», Fifth Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. (Electronic) 2002 p343

4.11.7 Нитрат гидразина $N_2H_4 \bullet HNO_3$

Физико-химические свойства:

Нитрат гидразина образует 2 формы – альфа и бета. Гигроскопичен, раств. в воде (при 20°С – 76.6 г/100 г воды). Плотн. 1.68 г/см^3. Несовместим с некоторыми металлами (медь, цинк и т.п.). Ядовит.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 70.7°С, возгоняется при 140°С. Разлагается до 300°С (со вспышкой). Чувствительность к удару близка к чувствительности гексогена.

Энергетические характеристики:

Теплота образования -586.4ккал/кг. Энтальпия образования -620.7 ккал/кг. Скорость детонации 5640 м/с при 1.25 г/см^3 – в 30 мм трубе. 8510 м/с при 1.59 г/см^3 (прессованный заряд диаметром 6.3см). Фугасность 408мл. Работоспособность в баллистической мортире 130% от тротила. Теплота взрыва 3.735 МДж/кг. Объем продуктов взрыва 1001л/кг.

Применение:

Компонент гидразиносодержащих ВВ — астролитов. Добавка 5-10% к нитрату аммония сильно повышает восприимчивость к детонации последнего, что может быть использовано для сенсибилизации АСВВ.

Получение:

Может быть получен смешением гидразингидрата с нитратом аммония и последующей отгонкой аммиака.

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 – Piccatiny 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.

4.12 Энергоемкие соли хлорной кислоты

Получают обычным сливанием разбавленной хлорной кислоты и водного раствора органического соединения из класса аминов. При сильном уплотнении обычно теряют способность к детонации. В практике обычно не считаются ВВ из-за ряда специфических свойств, мешающих практическому использованию в чистом виде, тем не менее являются довольно мощными ВВ. Принято, считать что перхлорат аммония не обладает свойствами ВВ из-за очень большого критического диаметра, но приобретает взрывчатые свойства при смешении с горючими компонентами. Перхлорат аммония является наиболее важным представителем этой группы соединений. Производится в огромном количестве и широко применяется как окислитель во взрывчатых смесях, смесевых ракетных топливах, пиротехнических составах.

4.12.1 Перхлорат аммония, ПХА NH_4ClO_4

Физико-химические свойства:

Бесцветные кристаллы. Растворимость в воде 10.9 г /100 г при 0°С, 24.9 г /100 г при 25°С, 48.5 г /100 г при 107°С (t кип р-ра), умеренно растворим в горячем ацетоне, метаноле, этаноле, пиридине. Плотность 1.952 г/см^3. Токсичен, способен проникать через неповрежденную кожу. Катализаторы термического разложения: оксиды переходных металлов, гл. обр. марганца и железа, хромит меди, производные ферроцена, ацетат железа.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t начала разл. ок. 150°С. Выше 240°С существует кубическая форма с плотностью 1.76г/см^3. **t** быстр. разл. 350-370°С (без плавления). Восприимчивость к удару чистого ПХА на уровне тротила. В присутствии горючих веществ чувствительность к удару заметно повышается.

Энергетические характеристики:

Скорость детонации 2500м/с при 1.17 г/см^3 Теплота взрыва ок. 1.97МДж/кг (вода- жидкость). Энтальпия образования -295кДж/моль. Теплота образования -576.5ккал/кг. Фугасность 195-220 мл. Работоспособность в баллистической мортире 100% от тротила. Объем продуктов взрыва 810л/кг.

Применение:

Впервые был получен в 1831г Serrulas растворением аммиака в хлорной кислоте. Широко применяется как окислитель в смесевых ракетных топливах, пиротехнических составах перхлоратных и фугасных ВВ.

Получение:

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 – Piccatiny 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

4.12.2 Перхлорат гуанидина $(NH_2)_2C=NH•HClO_4$

Физико-химические свойства:

Бесцветные кристаллы. Растворим в воде. Негигроскопичен, хим. Стоек. Плотность 1.743 г/см^3.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 248°С. Выше 300°С может разлагаться со взрывом. Намного более чувствителен к удару чем ТНФ, по мощности близок к тетрилу. Чувствителен к огню.

Энергетические характеристики:

Теплота образования -440.1ккал/кг. Энтальпия образования -466.1ккал/кг. Скорость детонации 6000м/с при 1.15 г/см^3, 7150м/с при 1.67 г/см^3. Фугасность 400 мл. Работоспособность в баллистической мортире 124% от тротила.

Применение:

Предложен для применения в качестве окислителя 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 – Piccatiny 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.

4.12.3 Перхлорат метиламина

Физико-химические свойства:

Бесцветные гигроскопичные кристаллы.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 210°С. Чувствителен к удару.

Энергетические характеристики:

Является мощным и чувствительным ВВ. Скорость детонации 7540м/с при 1.68 г/см^3(литой). Фугасность 163% от тротила.

Применение:

Водонаполненные ВВ.

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 – Piccatiny 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. Патенты: FR815880, GB1548827

4.12.4 Перхлорат гидразина

Физико-химические свойства:

Бесцветные кристаллы. Плотн. 1.939 г/см^3. Ядовит.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 142.4°С. Разлагается при 150-220°С. **t** всп. 272°С. Более чувствителен к удару чем ТЭН. С водой образует менее чувствительный гемигидрат **t** пл. 85°С.

Энергетические характеристики:

Теплота образования -291ккал/кг. Энтальпия образования -42.9 ккал/моль. Фугасность 362мл. Объем продуктов взрыва 864л/кг. Теплота взрыва 3.74 МДж/кг, по др. данным 3.03МДж/кг.

Применение:

Рассматривался в качестве окислителя твердых ракетных топлив. Компонент гидразиносодержащих ВВ — астролитов.

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 – Piccatiny 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.

4.13 Энергоемкие соли динитроазовой кислоты и соли тринитрометана.

Соли динитроазовой кислоты, как и сама динитроазовая кислота из-за ряда свойств, мешающих их синтезу, были получены довольно поздно — в 1971 году в СССР.

Динитрамид аммония – перспективный окислитель, из-за повышенных энергетических характеристик и экологических показателей по сравнению с традиционными окислителями все чаще находит применение в качестве окислителя твердого ракетного топлива и даже некоторых ВВ. Считается, что получение динитрамида аммония является одним из самых значительных открытий в области химии энергоемких материалов за послевоенный период.

Динитрамид гуанилмочевины — одна из немногих солей динитроазовой кислоты, обладающая плохой растворимостью в воде, применяющаяся как малочувствительное ВВ, а также участвующая в цикле современного производства динитрамида аммония.

Соли тринитрометана (нитроформа) известны очень давно, однако они весьма дороги для широкого применения, химически и термически недостаточно стабильны. Наибольший интерес представляет гидразиниевая соль, которая с недавних пор используется в качестве эффективного окислителя ряда специальных ракетных топлив.

4.13.1 Аммония динитрамид, аммониевая соль динитразовой к-ты, АДНА, ADN, SR-12 $NH_4N(NO_2)_2$

Физико-химические свойства:

Светло-желтые очень гигроскопичные кристаллы. Гигроскопическая точка при 50% влажности. Растворимость: Вода: 423.5% при 32°C. Ацетон: 30.0% при 0°C, 33% при 10°C, 47.6%при 32°C. Метанол: 90.3% при 32°C. Изопропанол: 4.9% при 0°C, 7.0% при 10°C, 14.0% при 32°C, Ацетонитрил: 10.8% при 0°C, 14.6% при 10°C, 26.5% при 32°C, Этилацетат 2.0% при 32°C. Нерастворим в бензоле и эфире. Может разлагаться под воздействием света. Образует легкоплавкую эвтектику с нитратом аммония (**t** пл. 55°C при 20% содержании нитрата аммония). Плохо совместим с изоцианатами, что делает затруднительным использование с некоторыми полиуретанами. Плотность 1.84г/см^3. Может перерабатываться литьем (литой имеет плотность 1.54 г/см^3, литой в вакууме - 1.67 г/см^3).

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 92°C, при нагревании до 130-135 °C возможно самоускорение разложения и взрыв. **t** нр 127°C. **t** всп. ок 160°C. Стабильность в вакууме 0.73 мл газа с 5г при 80°C за 40ч. В качестве стабилизаторов термического разложения используют уротропин или производные пиримидина и триазина. Чувств. к удару 31 см для груза 2 кг (кристаллич. порошок), микрогранулы –59 см для груза 2кг и 50% вероятности. Малочувствителен к трению. Критический диаметр для спрессованного АДН 10-25мм. Чувствительность по стандартной пробе (10кг, 25 см) 80-90% (гексоген — 80%). Восприимчивость к трению: нижний предел 3000 кг/см^2, верхний предел 4900 кг/см^2.

Энергетические характеристики:

Теплота образования -148 ккал/моль (по другим данным -260ккал/кг). Энтальпия образования -289ккал/кг. Теплота взрыва 2668кДж/кг. Скорость детонации 5260м/с при 1.658 г/см^3 (заряд в трубе диаметром 40 мм) и 5013м/с при 1.568 г/см^3 (заряд в трубе диаметром 25 мм). Объем продуктов взрыва 1084л/кг.

Применение:

Впервые был получен в СССР в 1971г, после чего независимо был получен в США в 1991г. В СССР производился на опытно-промышленной установке с 1977года на НПО «Алтай», в Швеции - с 1996 года. Применяется как эффективный окислитель для твердых ракетных топлив, также предложен как компонент фугасных ВВ для применения в морских боеприпасах. В СССР производился в промышленном масштабе, и использовался в качестве компонента твердых топлив для тактических ракет, в настоящее время промышленно производится в США и Швеции, в России с 2007г начато восстановление производства.

Получение:

Может быть получен:

1) нитрованием пентоксидом азота аммониевых солей этилнитроуретана в инертных растворителях, полученный этилдинитроуретан обрабатывают аммиаком, при этом образуется АДНА и этилуретан, который идет в процесс получения продукта повторно 2)

2) Нитрование сульфаминовой кислоты и ее солей при температуре -30°C (метод широко используется в Швеции)

3) Нитрованием аммониевой соли нитромочевины в ацетонитриле и дихлорэтане фтороборатом нитрония или пентоксидом азота. Смесь сгущают на вакуум фильтре и перекристаллизовывают из хлороформа или дихлорметана.

4) Обработкой аммиаком динитраминов **$RN(NO_2)_2$**

5) Нитрованием 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). Для фазовой стабилизации достаточно 3% динитрамида калия.

Получение в лаборатории:

5.7г сульфамата аммония малыми порциями при перемешивании добавляли к смеси 18.9г 98% азотной кислоты и 9.8г конц. серной кислоты, удерживая температуру в пределах -45 - -35°C. Смесь перемешивали 30мин при указанной температуре, а затем вылили в 100г измельченного льда. Немедленно к смеси начали добавлять холодный водный раствор аммиака, удерживая температуру ниже 0°C. К концу нейтрализации pH должна оставаться в пределах 7.5-8.0. Воду из раствора отогнали под вакуумом. Полученное твердое кристаллическое вещество обработали 500мл изопропанола, разделенного на порции. Изопропанол отогнали под вакуумом, получив кристаллы сырца динитрамида аммония. В дальнейшем продукт очистили перекристаллизацией из 200мл горячего этилацетата. Выход 70%.

В последнее время в Швеции динитрамид аммония получают из динитрамида гуанилмочевины, который в свою очередь готовят добавлением гуанилмочевины в реакционную смесь, полученную при нитровании сульфаматов. Затем динитрамид гуанилмочевины обрабатывают едким кали до образования динитрамида калия, к которому затем добавляют сульфат аммония. Этот метод позволяет лучше организовать рецикл кислот и экономически наиболее эффективен.

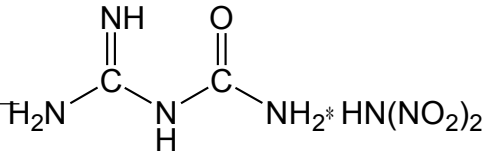
Литература:

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. Svante Karlsson and Dr. Henric Ostmark SENSITIVITY AND PERFORMANCE CHARACTERIZATION OF AMMONIUM DINITRAMIDE (ADN), in Proc. 11th Symp. (Int.) on Detonation, 1998.
5. О.А.Лукьянов, В.А.Тартаковский. Химия динитрамида и его солей. Российский химический журнал. Том XLI (1997). №2. с 5.
6. Santosh G. Synthesis and evaluation of energetic materials. Vicram Sarabhai space centre Thiruvananthapuram — 695022, India. 2003.
7. Альманах "Бийский вестник". Гл. ред. В. Буланичев. 1-2 2009 (21-22) с. 90, 93.
8. Патенты: US5659080, US5254324, US5976483, US6787119

4.13.2 Гуанилмочевины динитрамид. GUDN, FOX-12

Физико-химические свойства:

Светло-желтые кристаллы. Растворимость в воде 5г/л при 20°C. Плотность 1.755 г/см^3.



Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

Т нтр. 205°C. Малочувствительное ВВ. По чувствительности к удару и трению близок к тротилу.

Энергетические характеристики:

Теплота образования -355кДж/моль. Расчетные скорость детонации и давление на фронте детонационной волны соотв. 8210м/с при 1.75 г/см^3 и 25.7 ГПа. Экспериментальная скорость детонации 7870 м/с при 1.66 г/см^3 (Диаметр заряда 52.1мм).

Применение:

Используется в качестве компонента порохов пониженной уязвимости и малочувствительных ВВ в Швеции. А также применяется в газогенераторах в системах наддува подушек безопасности автомобилей.

Получение:

Получение в лаборатории:

16.8г дициандиамида смешали с 9.8г конц. серной кислоты и 50мл воды. Смесь выдержали в кипящей водяной бане в течение 3-4часов, после чего охладили в ледяной бане. После часовой

выдержке в ледяной бане выпавшие кристаллы сульфата гуанилмочевины отфильтровали и высушили. Выход 88-90%.

30.2г сульфата гуанилмочевины растворили в 50мл воды при нагревании. Раствор охладили до комнатной температуры. К полученному раствору добавили 24.8 г динитрамида аммония, растворенного в 10мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли ледяной водой и высушили под вакуумом. Выход 90-95%. В последнее время получают добавлением гуанилмочевины непосредственно в реакционную массу, получаемую нитрованием сульфаматов.

Литература:

1. Berndt Gustafsson, Bofors Defence Johan Dahlberg and Per Sjöberg. New Insensitive Modular Charge Based on GUDN. Proc. of 36th 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.
4. Santosh G. Synthesis and evaluation of energetic materials. Vicram Sarabhai space centre Thiruvananthapuram — 695022, India. 2003.

4.13.3 Гидразиннитроформат, HNF $N_2H_4 \bullet HC(NO_2)_3$

Физико-химические свойства:

Золотисто-желтые кристаллы. Хим. и термическая стабильность в большой степени зависит от чистоты продукта. Плотность 1.872 г/см^3. LD_{50} = 124 мг/кг.

Восприимчивость к нагреванию и внешним воздействиям:

t пл. 124°C. **t** всп. 165°C. Чувствительность к удару 14-36Н, к трению 2-5 Н*м (гексоген 120Н и 7.5Н*м соотв.)

Энергетические характеристики:

Теплота взрыва 5.04МДж/кг. Теплота образования -72 кДж/моль.

Применение:

Предложен как окислитель в ТРТ, потенциально более эффективный чем динитрамид аммония, обладает значительными взрывчатыми св-вами. В Нидерландах имеется опытное пр-во.

Получение:

Может быть получен смешением раствора нитроформа и гидразингидрата.

Литература:

Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 7 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1978. M80.

5.0 Смесевые бризантные взрывчатые вещества

За исключением тротила индивидуальные взрывчатые вещества крайне редко применяются в изделиях в чистом виде. Смешивая ВВ с различными компонентами удается добиться нужных механических характеристик исходного заряда. Смешивая различные ВВ и окислители достигается низкая стоимость конечной смеси, что широко используется при массовом производстве ВВ, особенно промышленных. Различают смесевые бризантные ВВ для военного применения и для использования в промышленности, например при добыче полезных ископаемых. Хотя в действительности это разделение условно, т. к. при крупномасштабной войне промышленные ВВ после некоторой доработки могут использоваться в военных изделиях.

5.1 Литьевые взрывчатые смеси на основе плавких ВВ.

Взрывчатые смеси на основе гл. обр. тротила, заряды из которых готовятся заливкой непосредственно в боеприпас. Вещество, которое используется как литьевая основа должно удовлетворять следующим требованиям:

- Малая чувствительность к механическим воздействиям
- Высокая механическая прочность готовых отливок
- Как можно меньшая усадка при затвердевании
- Температура плавления 70-100°C (меньшая температура может послужить причиной разжижжения ВВ в боеприпасе при хранении, тогда как более высокая температура заливки недопустима по причине безопасности).

Тротил (тринитротолуол) – основное массово выпускаемое ВВ, удовлетворяющее всем этим условиям, 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, тринитроксилол, полимеры и т.д. Кроме тротила в сравнительно небольших масштабах использовали и другие ВВ, как правило, в виде эвтектических смесей для понижения температуры плавления, например сплав пикриновой кислоты с динитронафталином (в настоящее время не применяется - см. «динитронафталин»), сплавы на основе тринитроэтилового эфира тринитромасляной кислоты и др.

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 вакуумирование межкускового пространства называется вакуум-кусковой заливкой.

При этом заливка боеприпасов может осуществляться за один прием (одноразовая заливка), за 2 и более приемов (многоразовая 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), что приводит к появлению характерной «раковины» в верхней части литого заряда.

При хранении литьевых смесей на основе технического тротила часто происходит **«экссудация»** - выделение легкоплавких примесей динитро- и мононитротолуолов, которое может приводить к деформации заряда. Для предотвращения экссудации вводят спец. полимерные добавки – например поливинилнитрат, либо используют чистый тротил.

1) Смеси **ТГ, Гексатол, Hexolite, Hexotol, Cyclotol** и т.д.– мех. или литьевые смеси гексогена (в т.ч. флегматизированного) и тротила.
   Литьевые смеси гексогена и тротила впервые были разработаны немцами и одновременно 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.

- Используемая в США "**composition B**" состоит из: гексоген – 57.5-61.5%, тротил – 37.2-41.8%, специальный воск, образующий суспензию в тротиле – 0.7-1.3%. Скорость детонации 7920 м/с, при 1.72 г/см^3. Бризантность 112-121% от тротила. Фугасность 131% от тротила. Работоспособность в баллистической мортире 134% тротила. Термостойкость 0.051мл газа с 0.25г за 22ч при 120°С и 0.05-0.16мл с 1г за 48ч. Чувствительность к удару (12 tool 2.5кг) Н50=49-85см. Теплота взрыва 5.02МДж/кг.
  Менее чувствительные современные композиции Б содержат:
  Тип 1: Гексоген -57%, тротил — 38%, синтетический воск — 4.8%, поливинилацетат -0.2%.
  Тип 2: Гексоген -55.2%, тротил — 40%, синтетический воск с t пл. 102°С — 3.6%, полиизобутилен -1.2%.

Состав **В-3** идентичен по составу **В-2** (**ТГ-40**), но не заливается в боеприпасы, а изготовляется заранее в виде брусков. Состав **В-4** состоит из 60% гексогена, 39.5% тротила, остальное – силикат кальция (Добавка предотвращающая экссудацию за счет поглощения тротилового масла).

- Более поздние 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 с использованием вибрационной заливки.
  Cyclotol 75/25 Скорость детонации 8300 м/с, при 1.76 г/см^3. Термостойкость 0.014-0.04мл газа с 0.25г за 22ч при 120С и 0.25-0.94мл с 1г за 48ч. Давление на фронте детонационной волны 31.6ГПа. Чувствительность к удару (12 tool 2.5кг) Н50=47см. Работоспособность в баллистической мортире 137% от тротила. 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. При температурах выше температуры плавления тротила и содержании тротила менее 40% смеси ТГ пластичны и не могут изготавливаться свободным литьем, для их дополнительного уплотнения используют вакуум-вибрационную заливку, или прессование.
- Отечественные смеси тротил-гексоген это гл. обр. **ТГ-50, ТГ-45** и **ТГ-40** (40% тротила):
  ТГ-50: Скорость детонации 7650-7800 м/с при плотности снаряжения 1.64-1.68 г/см^3. Теплота взрыва 4.2-4.68МДж/кг. Бризантность 20мм (Тротил -13мм). Чувствительность к удару для груза 10кг и высоты 25см - 32% (тротил – 4-8%). **ТГ-50** ориентирован на массовую технологию свободной заливки, не требующей сложного оборудования, в связи с чем, содержит меньше гексогена и более текуч чем ТГ-40.
  ТГ-40: Скорость детонации 7660-7850 м/с при плотности снаряжения 1.65-1.68 г/см^3. Теплота взрыва 4.27-4.9МДж/кг. Бризантность 22.5мм (Тротил -13мм). Чувствительность к удару для груза 10кг и высоты 25см - 36% (тротил – 4-8%).

Табл. 23 Характеристики смесей Тротил/гексоген

% ТНТ	Ск. дет-ции* м/с	Чувств. к удару кгм/см^2	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
60	6035	2.50***	345
70	5770	2.60	315
80	5570	2.80	310
90	5260	3.35	300
100	5230	4.10	290

*- заряд при 1.04 г/см^3
** - уровень тетрила
*** - уровень пикриновой кислоты

2) В морских и бризантно-фугасных боеприпасах используются смеси тротил-гексоген, содержащие алюминий: смеси **ТГА, ТГАФ, МС** (СССР), **Hexotonal** (Швеция), **torpex**, **HBX**, **DBX** (США и Великобритания) и т.д.. Для снаряжения крупных боеприпасов обычно используют вакуум-вибрационную заливку.

- **Torpex-1** Гексоген -45%, тротил –37%, алюминий –18%. Смесь, разработанная англичанами перед 2 мир. войной для применения в торпедах, минах, глубинных бомбах. В Германии аналогичные смеси использовались в авиабомбах. **Torpex** довольно чувствительное ВВ и детонирует от прострела винтовочной пулей, поэтому впоследствии был заменен менее чувствительными смесями **HBX** и **H-6** с добавками флегматизаторов.
  Torpex-2 Гексоген -42%, тротил –40%, алюминий –18%. Бризантность 132-160% от тротила (песочная проба). Скорость детонации 7660 м/с при 1.8г/см^3. Фугасность 140-166% от тротила. Работоспособность в баллистической мортире 134-164% от тротила. Использовался в

торпедах и в авиабомбах времен 2 мир. войны. Впоследствии заменен менее чувствительными смесями **HBX** и **H-6.**

- Композиции **HBX** (флегматизированный торпекс) – были разработаны в период 2 мир. войны.
  HBX-1: гексоген -40%, тротил –38%, алюминий –17%, композиция D-2 (84% парафин, 14% НЦ, 2% лецитин) -5%. Скорость детонации 7224 м/с при плотности снаряжения 1.69-1.70 г/см^3. По стечению обстоятельств этот состав так и не был стандартизован как ВВ для военного применения.
  HBX-3: гексоген -31%, тротил –29%, алюминий –35%, композиция D-2 -5%. Скорость детонации 6930 м/с при плотности снаряжения 1.81-1.84 г/см^3. Теплота взрыва 6.78МДж/кг.
- **H-6** гексоген –45%, тротил –30%, алюминий –20%, композиция D-2 -5%, хлористый кальций (сверх 100%) –0.5%. Скорость детонации 7191 м/с при плотности снаряжения 1.71 г/см^3, 7365 м/с при 1.76 г/см^3. Объем продуктов взрыва 733л/кг. Бризантность по песочной пробе 49.5г песка (тротил – 48г). Мощность в баллистической мортире – 135% от тротила.
- **ТГА-16** (СССР) гексоген -24%, тротил –60%, алюминий –16%. Скорость детонации 6700 м/с при плотности снаряжения 1.67 г/см^3. Теплота взрыва 5.7МДж/кг. Бризантность 18-20мм (Тротил -13мм). Чувствительность к удару для груза 10кг и высоты 25см - 13% (тротил – 4-8%). ВВ для снаряжения армейских боеприпасов, например мин.
- **ТГАФ-5М** (СССР): гексоген -59%, тротил –19%, алюминий –17%, церезин -5%. Скорость детонации 7700 м/с при плотности снаряжения 1.75 г/см^3. Теплота взрыва 6.28МДж/кг. Термостойкость 1ч при 200°С. Разработан в 40-50х годах, используется в разл. армейских боеприпасах. Его аналог – смесь МС использовалась на флоте.
- **МС** (СССР) гексоген -57%, тротил –19%, алюминий –17%, церезин -7%. Скорость детонации 7600 м/с при плотности снаряжения 1.70 г/см^3. Теплота взрыва 5.9МДж/кг. Бризантность 18-22мм (Тротил -13мм). Чувствительность к удару для груза 10кг и высоты 25см - 20% (тротил – 4-8%). ВВ для снаряжения морских боеприпасов.
- **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^3. 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^3 (литой, заряд без оболочки диаметром 1 дюйм). Бризантность по песочной пробе – 61.3г (Тротил – 48г). Теплота взрыва 1190ккал/кг. Пригоден для заливки в снаряды и бомбы. Разработан в 1958г.
- **НТА-4** (США) октоген –38%, тротил –30%, алюминий -32%. Объем продуктов взрыва – 680л/кг. Скорость детонации 7640 м/с, при плотности снаряжения 1.99 г/см^3 (литой, заряд без оболочки диаметром 1 дюйм).
- **ТОКАФ** (СССР): октоген -60%, тротил –18%, алюминий –17%, церезин -5% Скорость детонации 7860 м/с при плотности снаряжения 1.75 г/см^3. Теплота взрыва 6.53МДж/кг. Термостойкость 1ч при 200°С. Разработан в 60х годах, использовался в разл. армейских боеприпасах.

Табл. 24 Характеристики литьевых смесей ТГ и ТГА.

ВВ	Темп-ра заливки °С	Плотн. г/см^3	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** (**Octol**) – плавкая смесь тротила (обычно 20-30%) и октогена. Более поздние модификации содержат небольшое кол-во полимеров для увеличения прочности и предотвращения экссудации. В небольших количествах литьевые смеси с 60% октогена изготавливались в США вскоре после окончания 2 мир. войны, тем не менее считается, что разработаны в 1958г для использования в некоторых кумулятивных и осколочных боеприпасах, где стоимость ВВ не имела решающего значения. Наиболее часто применялся октол 75/25 (**Октол тип I**) и 70/30 (**Октол тип II,** который используется в частности, в первых модификациях кумулятивных зарядов для американских 66мм противотанковых гранатометов M72 LAW). Они изготавливались вибрационной заливкой с использованием ультразвука для придания смеси текучести. Для Октола 77/23 скорость детонации 8540м/с. при плотн. 1.80 г/см^3. Теплота взрыва 4.89МДж/кг. Заметно (до 20%) превосходит композицию "**B**" по эффективности в кумулятивных боеприпасах.

- Отечественный аналог – смесь **ТОК-30** (Октоген – 70%, тротил – 30%) Скорость детонации 8250м/с при плотн. 1.77 г/см^3.
- Новые модификации октолов содержат около 15% тротила. Например состав **ERDCO-301** состоящий из 82% октогена, 15% тротила и 3% полиуретана имеет скорость детонации 8510 м/с при плотн. 1.80 г/см^3. В последние годы были запатентованы малочувствительные варианты октолов с добавкой 5-20% термопластичного полиуретанового полимера на основе полиглицидилазида, полностью растворяющегося в тротиле с образованием маловязкой литьевой основы. Подобные смеси обладают прекрасными механическими характеристиками, легко перерабатываются обратно на компоненты, но менее эффективны в кумулятивных боеприпасах чем оригинальный октол.

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^3. Крит. диаметр детонации 6.7мм при 1.65 г/см^3. Объем продуктов взрыва 35.5 моль/кг. Бризантность 121% от тротила (песочная проба). Работоспособность в баллистической мортире 122% от тротила. 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 уже в 30-х годах 20 века, однако по настоящему массовое производство было развернуто в первые годы 2 мир. войны, к концу войны начал вытесняться смесями тротил-гексоген. Применялся гл. обр. в промежуточных детонаторах, а также в боеприпасах (в т.ч. кумулятивных гранатах), детонирующем шнуре и т.п. В настоящее время используется гл. обр. в промежуточных детонаторах для промышленных взрывных работ.

Табл. 25 Характеристики смесей тротил/ТЭН

% ТНТ	Ск. дет-ции* м/с	Ск.дет-ции** м/с	Чувств. к удару кгм/см^2	Фугасность мл.
0	6005	5200	0.20	515
10	5870	5000	0.15	480
20	5785	4790	0.22	440
30	5675	4600	0.42	425
40	5510	4550	0.80	390
50	5490	4850	0.99***	370
60	5385	4400	1.25	350
70	5345	4100	1.60	340
80	5260	3720	1.65	315
90	5050	3650	1.75	295
100	4865	-----	4.10	290

*- заряд при 1.04 г/см^3 диаметром 30 мм.
** - заряд при 1.0 г/см^3 диаметром 8 мм.
*** - уровень тетрила.

Пентолит, предназначенный 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 в воде с добавкой мела 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.

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^3. При добавлении воды – до 6000м/с при плотн. 1.35 г/см^3. 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 10:90 имеет температуру заливки 85°С. Скорость детонации 6590м/с. Плотность 1.65г/см^3. 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 (алюмотол 20/80): плотность литого 1.71-1.78 г/см^3. Мин заряд азида свинца – 0.3г. Мощность в баллистической мортире 124% от тротила. Песочная проба 100% от тротила. Скорость детонации литого ок. 6500 м/с. Тритонал был разработан американцами в 1899г. Впервые был использован англичанами во время 1 мир. войны. Широко применялся американцами в фугасных боеприпасах во 2 мир. войне.

6) Сплав **Тетритол-гексоген**. Литьевая смесь ГТТ: гексоген –75%, тротил –12.5%, тетрил -12.5%. Использовалась в отечественных зенитных и бронебойных снарядах во время 2 мир. войны (заряд состоял из 2х частей – менее чувствительного баронала и более мощного сплава тетритол-гексоген в донной части снаряда). Позже в США был разработан похожий состав PTX-1, состоящий из 50% тетрила, 30% гексогена и 20% тротила. Температура заливки 90-95°С, **t** пл. эвтектики 67°С. Скорость детонации 7400-7655 м/с при 1.68г/см^3. Работоспособность в баллистической мортире 132% от тротила. Использовался в минах и для подрывных работ.

7) **Тетритолы** – Сплавы тетрила и тротила. Применялись во время 2 мир. войны в промежуточных детонаторах, кумулятивных зарядах и для взрывных работ вместо пентолита. Температура заливки 100°С, **t** пл. эвтектики 68°С. Применялись тетритолы 80/20, 75/25, 70/30 и 65/35. Скорость детонации тетритола 75/25 7380 м/с при 1.59г/см^3. Эффективность в баллистической мортире 122% от тротила, высоконаполненные тетритолы по эффективности в кумулятивных боеприпасах эквивалентны пентолиту 50. В настоящее время не применяются.

8) Смеси на основе тротила и гексанитродифениламина. **Hexamite**, **NTD-2** (США), **Shiesswolle 8, TSMVI-101** (Германия), **OTSU – B, Тип А** (Япония).
   Тротил – 60%, гексанитродифениламин – 24%, алюминий – 16%. Работоспособность 116% от тротила. Скорость детонации 6900 м/с, при плотности снаряжения 1.72 г/см^3. Мощность в баллистической мортире 130% от тротила. Бризантность по песочной пробе - 46г песка (тротил – 43г) Применялся Германией во время 2 мир. войны в минах, торпедах и глубинных бомбах. Японией – для замены ВВ тип 97 (60% тротила и 40% гексанитродифениламина) в морских боеприпасах. Германией также широко использовалась смеси с 30-40% тротила для снаряжения морских боеприпасов.

9) Сплав **Тротил-динитронафталин** (**ТД**). Довольно широко использовались СССР во время 2 мир. войны в осколочных авиабомбах и минометных минах. Наиболее известные – сплав **К-2** (20% динитронафталина, известен как **ТД-80**), заменивший собой токсичный сплав **К-1** (тротил-динитробензол) и **К-3** (10% динитронафталина, известен как **ТД-90**). Использование сплавов таких маломощных ВВ как динитробензол и динитронафталин с тротилом ставило собой цель не столько заменить дефицитный тротил, сколько понизить дробящее действие тротила, иначе при дроблении корпуса боеприпаса, сделанного из чугуна или низкокачественной литьевой стали, образовывалось слишком много мелких осколков, обладающих недостаточной убойностью. Для детонации подобных ВВ требовался промежуточный детонатор. Содержащие более 30% ДНН снаряжаются прессованием.

Скорость детонации сплава **ТД-50** (50% динитронафталина) 5750м/с при 1.54 г/см^3. Фугасность 222мл.

10) **Amatex** Гексоген – 20.6%, тротил – 39.4%, нитрат аммония, стабилизированный нитратом калия – 40%. Скорость детонации 6728м/с при 1.636 г/см^3 (Заряд 101.6мм) – ВВ для массового применения. Крит диаметр 17мм. Разработан после 2 мир. войны в США.

11) **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 амматолам (объемная эффективность). Наиболее часто применявшийся баратол 33/67 имеет: Бризантность по песочной пробе 26.8г (тротил 48г). Плотность 2.55г/см^3. Чувствительность к удару 35см, (тротил 90-100см) для груза 2 кг. По другим данным 11 дюймов против 14 для тротила. Разработан во время 1 мир. войны англичанами для замены гигроскопичного амматола. Применялся во время и после 2 мир войны англичанами и американцами для заливки снарядов и бомб.

12) **Баронал** – литьевая смесь, состоящая из 50% нитрата бария, 35% тротила, 15% алюминия. Использовалась американцами для заливки торпед во время 2 мир войны. Бризантность по песочной пробе 39.8г (тротил 48г). Скорость детонации 5450м/с. Плотность 2.27-2.32г/см^3. Чувствительность к удару 30см, (тротил 90-100см) для груза 2 кг. По другим данным 12 дюймов против 14 для тротила.

13) **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 119% от тротила. Работоспособность в баллистической мортире 120% от тротила. Скорость детонации 7340м/с для 1 дюймового литого заряда (1.62 г/см^3). 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.

14) **Амматолы** – литьевые смеси тротила и аммиачной селитры.

15) Гексоген и октогенсодержащие сплавы на основе тринитроэтилтринитробутирата, модифицированного 4% динитронафталина (Т пл. 82-84°С) или 9,10-диоксиантрацена – составы типа **ДОГА**, **ДОГ**, **ДООк**. Например для обработки металлов заявлен следующий состав: Октоген – 70%, тринитроэтиловый эфир тринитромасляной кислоты – 29.1%, 9,10-диоксиантрацен – 0.9%. Толщина разделяемой дюралевой пластины (эквивалент метательного действия) для него составляет 32мм, тогда как для смеси октоген – 87%, нитроцеллюлоза -1.3%, триметилолэтантринитрат – 11.7% - 25мм.

16) Малочувствительные литьевые смеси для боеприпасов пониженной уязвимости на основе тротила, содержащие НТО (нитротриазолон). Предназначены гл. обр. для снаряжения авиабомб.

- **ARX-4024** – Смесь предложенная для замены композиции «В» в вооруженных силах Австралии и пригодная для изготовления на уже существующем оборудовании. Состоит из 65% НТО и 35% тротила. Скорость детонации 7810м/с при 1.80 г/см^3. Давление на фронте детонационной волны 25.9ГПа. Критический диаметр 17.8-20.0мм. Чувствительность к ударной волне 5.24ГПа (Для композиции «В» скорость детонации 7890м/с при 1.71 г/см^3. Давление на фронте детонационной волны 28.7ГПа. Критический диаметр 3-4мм. Чувствительность к ударной волне 2.69ГПа)
- **AFX-644** – смесь, разработанная ВВС США в начале 90х годов 20В. Состоит из 40% НТО, 30% тротила, 20% алюминия и 10% воска D-2 (Воск Indramic-170С -84%, нитроцеллюлоза – 14%, лецитин – 2%). Скорость детонации 6960м/с при 1.70 г/см^3. Критический диаметр 41-43мм. Чувствительность к удару Н50>200.5см, к трению 60.8Н. Для сравнения тротил – 54.5см и 35.3Н.

- **AFX-645** НТО-48%, тротил — 32%, алюминий — 12%, синтетический воск + эмульгатор — 8%. Скорость детонации 6800м/с. Малочувствительное ВВ аналогичное тритоналу и вместе с **AFX-644** служит для замены составов типа HBX.
- **AFX-625** НТО - 25%, октоген – 25%, тротил — 25%, алюминий — 25%.
- **IMX-102** НТО - 50%, тротил – 35%, специальный воск – 15%. Смесь прошла испытания на малочувствительность, но по причине большей стоимости выбор был сделан в пользу IMX-101.

17) Литьевые ВВ на основе динитроанизола (**DNAN**).

В последние десятилетия в связи с началом перехода стран НАТО на боеприпасы пониженной уязвимости, проявляется интерес к литьевым смесям на основе 2,4-динитроанизола, что скорее всего связано с дефицитом тротила на мировом рынке. Эти смеси обладают меньшей плотностью и мощностью, чем аналогичные композиции на основе тротила, но выигрывают по цене (Работоспособность в баллистической мортире у динитроанизола 87% от тротила). 2,4-динитроанизол изготовлялся немцами во время второй мировой и использовался в литьевых смесях, но в послевоенные годы в качестве ВВ не применялся. Производство динитроанизола в США на заводе Hogston началось в 2004г и постепенно наращивается. Сам по себе динитроанизол имеет довольно высокую температуру плавления (94.5°С. Плотность 1.336г/см^3), поэтому его обычно используют с добавкой N-метил-4-нитроанилина.

- **PAX-21** : Гексоген - 36%, динитроанизол – 34%, ПХА - 30%, N-метил-4-нитроанилин – 1% (сверх 100%). ВВ для снаряжения 60мм мин для миномета. Скорость детонации 8120м/с при 1.73 г/см^3. Давление детонации 29.1ГПа.
- **ARX-4027**: Гексоген - 60%, динитроанизол – 39.75%, N-метил-4-нитроанилин – 0.25%. Скорость детонации 7360м/с, давление детонации 22ГПа.
- **IMX-101**: динитроанизол — 43.5%, нитрогуанидин — 36.8%, НТО — 19.7%. Смесь была выбрана как малочувствительная замена тротила в снарядах M795, удовлетворяющая всем требованиям по безопасности к 105, 120 и 155мм снарядам. Скорость детонации 6900м/с при 1.64 г/см^3. Давление детонации 20.6ГПа. Критический диаметр 64-68мм.
- **IMX-104**, известная как OSX-7 (ДНАН, НТО, гексоген). Используется в минах для минометов.
- **OSX-8** (ДНАН, НТО, октоген). Используется в 60мм минах для минометов и 120мм танковых снарядах.
- **OSX-12** (ДНАН, НТО, гексоген, алюминий). Малочувствительный состав повышенной фугасности.

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. A. Popolato and others. Some properties of Amatex/20K LLNL, Livermore, CA LA-6243-MS (1976).
6. 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.
7. Phil J. Davies and Arthur Provatas Characterisation of 2,4-Dinitroanisole: An Ingredient for use in Low Sensitivity Melt Cast Formulations. DSTO-TR-1904. 2006.
8. Matthew D. Cliff, Matthew W. Smith. Insensitive munitions assessment of the 5”/54 naval artillery shell filled with ARX 4024. DSTO-TR-1514. 2003.
9. Патенты: RU2156232, RU2247699, US6562159, US7067024, US6562159, US4985093, US4376083, RU2279418, RU2071957.

5.2 Бризантные 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.

Разные флегматизаторы влияют на восприимчивость ВВ к внешним импульсам неодинаково. Установлено, например, что составы с полистиролом более устойчивы к удару, тогда как составы с полиакрилатами менее восприимчивы к ударно-волновому и тепловому инициированию. Поэтому, особенно в случае высоконаполненных составов, флегматизаторы применяют в виде композиций. Например используют один флегматизатор, нанесенный тонкой пленкой на частицы ВВ вместе с другим флегматизатором, заполняющим промежутки между частицами ВВ.

По типу флегматизатора:

- составы на инертном связующем,
- составы на инертном термостойком связующем
- составы на энергоемком (активном) связующем

По технологии переработки такие составы можно условно разделить на:

- прессовые (термопрессовые или термопластичные)
- экструдируемые (проходное прессование)
- литьевые.

По назначению:

- ВВ нормальной мощности,
- высоконаполненные ВВ с повышенной метательной способностью
- малочувствительные ВВ
- термостойкие ВВ
- ВВ для применения в морских боеприпасах

В качестве простейших и наиболее дешевых флегматизаторов используют парафин, церезин, воск и т.п. материалы. Такие смеси были разработаны и внедрены незадолго до 2 мир. войны, они и в настоящее время находят применение в боеприпасах, а также для изготовления шашек-детонаторов и зарядов для горнодобывающей пром-ти. Безусловно эти флегматизаторы использовались и в 1 мир. войну, однако они применялись гл. обр. в суррогатных ВВ на основе неорганических окислителей.

Позже в качестве флегматизаторов и одновременно эффективных связующих, начали использовать различные полимеры: синтетические смолы и каучуки. Первые подобные смеси (Plastic Bonded eXplosives - PBX) появились в США в 1952г, они состояли из гексогена и полистирола с добавками пластификатора – диоктилфталата или канифоли. Разработка PBX-ов была связана с развитием ракетной техники, т. к. обычные литьевые смеси на основе тротила в результате аэродинамического нагрева плавились внутри боеголовки ракеты и вызывали преждевременное срабатывание.

Канадцы еще во время 2 мир. войны создали полупластичную смесь PVA-4 на основе пластифицированного поливинилацетата с гексогеном, используемую для инженерных взрывных работ. В 60-х годах для боеприпасов сверхзвуковой авиации потребовались термостойкие ВВ, и в США были внедрены составы на основе фторосодержащих и силиконовых полимеров.

Основными критериями отечественных ВВ того времени были массовость и простая технология, которая обеспечивалась составами на основе парафино-церезиновых композиций и оксизина, поэтому составы с полимерным связущим (силиконовым каучуком перерабатываемым литьем) в СССР появились несколько позже - в начале 70-х годов 20 века, и использовались в термостойких боеприпасах.

Вскоре в США практическое применение нашли смеси с полибутадиеновыми, полиуретановыми каучуками и др. Такие композиции обычно содержат пластификаторы – напр. сложные эфиры себациновой и фталевой кислот. Кроме того, эти составы могут содержать порошки металлов, повышающих теплоту взрыва и разл. добавки-модификаторы. Применение полимерного связующего вместо воскоподобных материалов обеспечивает повышенные 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. При этом различают **отверждаемые** и **термопластичные** связующие. При изготовлении ВВ с отверждаемыми связующими в состав вводят различные сшивающие

компоненты и после снаряжения боеприпаса (заливки) смесь отверждается при нагревании подобно смесевым ракетным топливам. Термопластичные связующие, плавящиеся при нагревании и обратимо затвердевающие при охлаждении, по сравнению с отверждаемыми, легче перерабатываются и при истечении срока эксплуатации легко утилизируются обратно на составляющие компоненты, однако они не способны образовывать прочных связей с корпусом боеприпаса (приклеиваться) и менее эластичны. Прессовые составы, как правило, характеризуются наличием сравнительно небольшого кол-ва связующего, заряды из них изготавливают с помощью разл. методов прессования в том числе и с подогревом для термопластичных связующих. Для предварительного формирования смеси ВВ–полимерное связующее используют водно-суспензионный и водно-эмульсионный методы.

Способы изготовления флегматизированных ВВ с термопластичными связующими:

1. **Водно-суспензионный метод** включают в себя приготовление водной суспензии флегматизатора в которую при температуре около 90°С 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 (менее 5мкм).
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°С) 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 в странах НАТО 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 растворитель 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 чем аналоги, изготовленные по традиционному водно-суспензионному методу (почти в 2 раза для состава типа PBXN-9, содержащего 92% октогена). 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.

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.

Однако на практике такие вещества могут входить в состав лишь в виде инертных добавок, понижающих мощность ВВ, т.к. они сами по себе они, как правило не обладают связующими и упрочняющими свойствами.

Прессовые составы на инертном связующем:

1) Простейшие композиции такого рода в США известны как композиции **"A"** (Флегматизированный гексоген) например:

- Композиция **«A»**: Содержит гексоген -91%, воск -9% и представляет из себя субстанцию от белого до темно-желтого цвета. Скорость детонации 8100 м/с, при плотности снаряжения 1.59 г/см^3 (Заряд диаметром 1 дюйм без оболочки). До 1.65 г/см^3 прессуется под давлением 12000 фунтов на кв. дюйм. Бризантность 107-115% от тротила. Фугасность 144% от тротила. Мощность в баллистической мортире 132-135% тротила. Мин. инициирующий заряд – 0.25г азида свинца. Чувствительность к удару (Type 12 2.5кг) H50 = 81см. Изначально композиция «A» была разработана англичанами во время 2 мир. войны, состояла из гексогена, флегматизированного пчелиным воском в кол-ве 9%. В Германии подобные смеси маркировались голубым красителем, в Италии – красным. В США пчелиный воск был заменен синтетическим и назван **A-2**, в дальнейшем технология изготовления была несколько усовершенствована и появилась композиция **A-3**.
- **A-4**: гексоген -97%, воск -3%. Используется в детонаторах.
- **A-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^3. Используется в кумулятивных боеприпасах.
- Фугасный состав: Смесь **«A-4»** – 64%, алюминий -35%, графит и (или) кальция стеарат –1% (технологические добавки облегчающие прессование)

2) **A-IX-1 (Флегматизированный гексоген, гекфол)** (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%. Используется в кумулятивных зарядах, детонаторах и боеприпасах малого и среднего калибров. Скорость детонации 8000м/с при 1.6 г/см^3, 8300-8450м/с при плотн. 1.68 г/см^3. Теплота взрыва 4.8-5.22МДж/кг. Бризантность 23мм (Тротил -13мм). Фугасность 420-450мл. Чувствительность к удару для груза 10кг и высоты 25см - 24% (тротил – 4-8%).

- **A-IX-3** (СССР) гексоген -90%, церезин –6%, стеарин –4%. Используется в морских минах.
- **A-IX-2** (СССР) гексоген -73%, алюминий –23%, церезин –2.4%, стеарин –1.6%. Предназначен для снаряжения бризантно-фугасных снарядов. Скорость детонации 8000м/с. при плотн. 1.76 г/см^3. Теплота взрыва 6.48МДж/кг. Бризантность 22мм (Тротил -13мм). Фугасность 530мл.

Составы **A-IX-1...3** созданы во время 2 мировой 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 полиметиленметакрилатом и т.п. В настоящее время подобные составы снаряжаются термопрессованием.

3) **PBX-9205** гексоген -92%, полистирол –6%, диоктилфталат -2%. Скорость детонации 8170м/с. при плотн. 1.67 г/см^3. Термическая стабильность в вакууме 0.025мл газа с 0.25г при 120°C за 22ч. Чувствительность к удару (12tool) 2.5кг H50=44-60см. Заряды изготавливались термопрессованием при 98°C. Один из первых американских PBX-ов начала 50-х годов.
4) **PBXN-9404** Октоген -94%, нитроцеллюлоза -3%, трис-бета-(хлорэтил)фосфат -3%. Скорость детонации 8800м/с при плотности 1.844 г/см^3. 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) **LX-14** октоген –95.5%, Estane 5702-F1 (полиэфир – полиуретановый термопластичный сополимер) –4.5% Скорость детонации 8830м/с при плотн. 1.82 г/см^3. 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 американских кумулятивных боеприпасах. На данный момент заменен менее чувствительным и более эффективным в кумулятивных боеприпасах **PAX-2A** см. далее.
6) **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^3. Термическая стабильность в вакууме 0.1- 0.3мл газа/ с 1г при 120°C за 48ч. Чувствительность к удару 47см (12tool).
7) **Octonyl** (Франция). Октоген — 90%, нейлон — 10%. Скорость детонации 8850м/с при плотности 1.77 г/см^3.

8) **Окфол 3.5 (Флегматизированный октоген)** Массовое отечественное ВВ для кумулятивных боеприпасов. Октоген –96.5%, оксизин (окисленный церезин) + розовый краситель - 3.5%. Скорость детонации 8700 м/с при плотности снаряжения 1.76 г/см^3. Теплота взрыва 5.23МДж/кг. Термостойкость 1ч при 200°С. Широко используется в отечественных кумулятивных боеприпасах, например в выстрелах для гранатометов и ПТУР. Начало использования – 60-ые годы, по сравнению с составом **A-IX-1** обеспечил на 10-15% большую эффективность в кумулятивных боеприпасах. В наиболее современных боеприпасах заменен термопластичными составами **ОМА** (Скорость детонации 8840 м/с при плотности снаряжения 1.84 г/см^3) и **ОКФ** (Скорость детонации 9000 м/с при плотности снаряжения 1.86 г/см^3), последний - с использованием активного флегматизатора на основе полимера (предположительно винилового), пластифицированного тротилом.
9) В странах Варшавского договора широко выпускался собственно «**Окфол**», известный также как **Окфол 5.5** – смесь состоящая из 94-96% октогена и 6-4% парафино-церезиновой композиции, аналогичной использованной в **A-IX-1**. Скорость детонации 8670 м/с при плотности снаряжения 1.777 г/см^3.
10) **ОМА** Октоген -97.5%, полиметилметакрилат – 1.2%, оксизин – 0.8%, графит – 0.5%. Скорость детонации 8850м/с при плотности 1.84 г/см^3. Обладает улучшенными механическими характеристиками по сравнению с Окфолом — 3.5.
11) Отечественный состав на основе HNIW: HNIW – 97%, полиметилметакрилат — 1.2%, оксизин — 1.3%, графит — 0.5%. Скорость детонации 9270м/с при 1.95 г/см^3. Метательная способность относительно состава ОМА на 106-109%.
12) **Rowanex-3000** (Великобритания) Октоген – 95%, связующее (пластифицированный этилен-стирольный и бутиленстирольный термопластичный сополимер + графит) – 5%. Скорость детонации 8860м/с при плотности 1.83 г/см^3. Разработан и внедрен в начале 90-х годов 20В.
13) **Rowanex-3601** (Великобритания) ТАТБ-60%, гексоген -35%, синтетический воск — 5%. Современное малочувствительное ВВ.
14) **Флегматизированный ТЭН.** Содержит до 5% воска или парафина. Применялся во время 2 мир войны в детонаторах, кумулятивных зарядах и некоторых других боеприпасах, хотя был известен уже в 30-ые годы. Например смесь 86% ТЭН + 14% монтан-воск широко использовалась немцами и итальянцами в зенитных снарядах.
15) Малочувствительный состав: Октоген –22%, НТО -60%, алюминий -15%, флегматизатор –3%. Скорость детонации 7910м/с при 1.93 г/см^3.
16) **PBXW-9** октоген – 92%, DOA-6%, Hycar-2%, добавки – лецитин и газовая сажа. Используется как ВВ для 5/54 дюймовых снарядов к орудию Mk 64 для ВМС США. **PBXW-9** заменило **PBXN-106** (см. далее).
17) **PBXW-11** (Впоследствии переименовано на **PBXN-10**) октоген – 96%, DOA-3%, Hycar-1%. Более мощная версия состава **PBXW-9**. Применяется с 1995г. в зарядах JSOW/BLU-108 и управляемых снарядах XM-80.
18) **PBXW-17** Гексоген -94%, Hytemp4544 (полиакриловый эластомер) -1.5%, диоктиладипинат -4.5%. Чувствительность к удару 38-43см (гексоген – 17см). Скорость детонации 8500м/с при плотности 1.72 г/см^3. В 5 раз более дешевое ВВ чем **PBXN-9** (см. далее), разработан в связи с удорожанием октогена и предназначен для использования в тех же целях.
19) **PATHX-2** HNIW –95%, Estane –5%. Скорость детонации 9120м/с при плотности 1.923 г/см^3. Давление на фронте дет волны – 35.5 ГПа (LX-14 - 31.5ГПа) Теплота взрыва 5.57 МДж/кг. Бронепробитие относительно LX-14 (95.5% октогена и 4.5% Estane) – 108%. Современное ВВ для кумулятивных боеприпасов с использованием в качестве основы гексанитрогексаазаизовюрцитана.
20) **LX-19** HNIW –95.2%, Estane –4.8%. Скорость детонации 9440м/с при плотности 1.959 г/см^3.
21) **DXD-53** (Южная Корея): гексоген – 91%, 8.5% сополимер полиэтилена и винилацетата с 15% содержанием винилацетата, 0.5% диоктиладипината (DOA).
22) **DXD-59** (Южная Корея): октоген – 92% (смесь класс A:E – 3:1), HyTemp-4404(сополимер этил- и бутилакрилата)-2%, диоктиладипинат – 6%.

Табл. 26 Сводные характеристики некоторых флегматизированных ВВ.

Название	DXD-53	DXD-57	DXD-59	LX-14	Октол 85/15	PBXW-9	PBXW-11
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^3	8.33 (1.64)	8.62 (1.80)	8.63 (1.76)	8.68 (1.80)	8.74 (1.86)	8.40 (1.73)	8.82 (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°С.

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. Например, 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°С. 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.

Например при содержании 85% тринитроэтилортоформиата ВВ имеет чувствительность 22 см. для груза 2.5 кг, вычисленную скорость детонации 8030м/с при 1.70 г/см^3, а при 80% содержании тринитроэтилортоформиата соотв. 30см, 7720м/с при 1.65 г/см^3 (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. Несмотря на то, что массовое применение производных тринитроэтанола экономически не оправдано, данная концепция заслуживает определенный интерес.

Типичные современные литьевые составы на основе полибутадиена стран бывшего Варшавского договора содержат:

- Энергоемкий наполнитель (Октоген, гексоген, алюминий) — 80-90%,
- Полибутадиеновый мономер с гидроксильными концевыми группами — 10-20%.
- Добавки сверх 100%:
- Сшивающий агент: (толуилендиизоцианат) — 1-2%,
- Упрочнитель — (триэтаноламин либо глицериновый эфир касторового масла) — 0.1-0.2%,
- Катализатор сшивки (ацетилацетонат железа) — 0.01%,
- Антиоксидант (несим. дифенилмочевина) — 0.5%,
- Поверхностно-активное вещество (лецитин) — 0.2%.

Литьевые составы на инертном связующем:

1) **PBXN-109** гексоген -64%, алюминий –20%, связующее (смесь полибутадиена, диоктиладипината и изоцианатов) -16%. Скорость детонации 7600м/с.
2) **PBXC 109f** Октоген - 82%, полиуретановое эластомерное связующее -18% (состоит из сшивающего агента -1.75%, пропиленгликоля -12.7%, сополимера полипропиленгликоля и полиэтиленоксида –3.54%, катализатора сшивки –0.01%). Скорость детонации 8075м/с при плотн. 1.635 г/см^3. Чувствительность к удару H50 = 39 см. для груза 2.5 кг.

3) **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 скорость детонации 8390м/с при плотности 1.68 г/см^3.
4) **PBXN-111** (В Австралии – **PBXW-115**) Гексоген (бимодальный) -20%, перхлорат аммония – 43%, алюминий – 25%, полибутадиен с концевыми гидроксильными группами -5.7%, изодецилпеларгонат (пластификатор) -5.7%, 4,4'метилен-бис-(2,6-ди-трет-бутилфенол)-0.05%, Изофорон диизоцианат – 0.54%, Дибутилолово дилаурат 0.004, железа ацетилацетонат – 0.004%. Скорость детонации 5700м/с при плотн. 1.79 г/см^3. Плотность в заряде 1.72-1.82 г/см^3. Крит. диаметр 38мм. Малочувствительное ВВ для подводного применения, разработанное в начале 80х годов. Существует множество аналогичных композиций (ROWANEX-1301, KS-57, B2211B, B2211D)
5) **PBXW-124** Гексоген -20%, перхлорат аммония – 20%, алюминий – 26%, НТО – 22%, полибутадиен с концевыми гидроксильными группами - 4.44%, изодецилпеларгонат (пластификатор) + лецитин - 6.65%, изофорон диизоцианат + катализатор сшивки – 0.45%. Малочувствительное ВВ для крупных осколочных боеприпасов. Скорость детонации 7021м/с при плотн. 1.70 г/см^3. Крит. диаметр 76-89мм.
6) **PBXC-129** Октоген –89%, лаурил метакрилат –11%. Скорость детонации 8390м/с при плотности 1.72 г/см^3. Малочувствительное ВВ разработанное для ВМС США.
7) **APET-257** Гексоген -25%, алюминий — 33%, НТО — 30%, полибутадиен, пластифицированный диоктиладипинатом -12%.
8) **RX-35-AQ** Гексоген –16%, нитрат натрия –41%, алюминий –15%, смесь нитроглицерина и триацетина 75/25 –19%, связка –9% (полиэтиленгликоль 4500, упрочненный поли-(е-капролактон)-ом + добавки). ВВ для массового применения в боеприпасах пониженной уязвимости (диаметром 4- 8 дюймов)
9) **A-591** Октоген –69%, аммония перхлорат –17%, полибутадиен с гидроксильными концевыми группами –14%. Скорость детонации 8050м/с при плотн. 1.67 г/см^3.
10) **B-2142** (Франция) ТЭН -77%, полиуретановая резина –23%. Скорость детонации 7460м/с при плотн. 1.50 г/см^3.
11) **B-2214** (Франция). Малочувствительный состав. НТО – 72%, октоген – 12%, полибутадиен с концевыми гидроксильными группами – 16%. Скорость детонации 7500м/с. при плотн. 1.63 г/см^3 в диаметре 80мм.
12) **B-2238** (Франция). Малочувствительный состав. октоген – 85%, полибутадиен с концевыми гидроксильными группами – 15%. Скорость детонации 8040м/с. при плотн. 1.572 г/см^3. Крит диаметр детонации <2мм.
13) **B-2248** (Франция). Малочувствительный состав. НТО - 46%, октоген – 42%, полибутадиен с концевыми гидроксильными группами – 12%. Скорость детонации 8130м/с. при плотн. 1.70 г/см^3. Крит. диаметр 11мм. Используется в боеголовках ракет.
14) **Hexabu или HBU-88** (Франция) Гексоген — 88%, полибутадиен — 12%. Скорость детонации 8100м/с при плотн 1.66 г/см^3.
15) **Octorane или ORA-86** (Франция) Малочувствительное ВВ. Октоген — 86%, полиуретан — 14%. Скорость детонации 8330м/с при плотн. 1.71 г/см^3.
16) **KS-32** (Германия). Октоген — 85%, полибутадиен — 15%. Скорость детонации 8280м/с.
17) **KS-54** (Германия). Гексоген — 28%, перхлорат аммония — 40%, алюминий - 18% полибутадиен — 14%. Скорость детонации 5730м/с. Малочувствительное ВВ.
18) **KS-71** (Германия). Гексоген — 50%, нитрогуанидин - 30% полибутадиен — 20%. Скорость детонации 6800м/с. Малочувствительное ВВ.
19) **HX-76** (Германия). Гексоген — 30%, нитрогуанидин - 55% полибутадиен — 15%. Скорость детонации 7420м/с при плотн 1.55 г/см^3. Малочувствительное ВВ.
20) Гексоген -28%, алюминий -32%, нитрат аммония, стабилизированный нитратом калия – 25%, церезин – 15%. Скорость детонации 6120м/с при 1.63 г/см^3. Теплота взрыва 1520ккал/кг. Критическое давление инициации 52кбар. Отечественный малочувствительный литьевой фугасный состав.
21) 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 водоустойчивостью.
22) В патенте RU2031897 предложен **литьевой состав**, способный заменять ТГ-50: Гексоген - 85%, е-капролактам 15% (При этом гексоген частично находится в виде раствора в е-

капролактаме). Скорость детонации 7750м/с. при плотн. 1.61 г/см^3. Теплота взрыва 4.27МДж/кг. Крит. диаметр детонации – 1.3мм. Время задержки теплового взрыва при 180°С – 60-70мин.

Для обеспечения **повышенной термостойкости** необходимой для ВВ, использующихся в боеприпасах для сверхзвуковой авиации и в высокоскоростных ракетах, в качестве связующего применяют кремнеорганические (полисилоксановые) каучуки и фторорганические термопластичные полимеры. Заряды обычно изготавливают прессованием (или экструзией) ВВ при повышенной температуре.

Прессовые составы на термостойком связующем:

1) **LX-17 (RX-03-BB)** ТАТБ–92.5%, Kel F -7.5% (сополимер хлоротрифторэтилена с винилиденфторидом), Скорость детонации 7630м/с при 1.908 г/см3. Давление дет. волны 30ГПа. Термическая стабильность в вакууме менее 0.02мл газа с 0.25г при 120°С за 22ч. Чувствительность к удару (12tool) 2.5кг H50 более 177см. Малочувствительное термостойкое ВВ.
2) **PBX-9503** ТАТБ–80%, октоген -15%, Kel F -5%, Скорость детонации 7720м/с при 1.90 г/см^3. Малочувствительное термостойкое ВВ.
3) **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.
4) **PBX-9010** Гексоген -90%, Kel-F-800 (сополимер хлоротрифторэтилена с винилиденфторидом) -10%. Скорость детонации 8370м/с. при плотн. 1.78 г/см^3. давление детонационной волны 32.8ГПа. Термическая стабильность в вакууме 0.02-0.04мл газа с 0.25г при 120°С за 22ч. Чувствительность к удару (12tool) 2.5кг H50=31-41см.
5) **LX-04-1** Октоген –85%, Viton A -15% Скорость детонации 8460м/с при 1.86 г/см^3. Давление дет. волны 35ГПа. Теплота взрыва 5.23МДж/кг. Термическая стабильность в вакууме 0.01-0.04мл газа с 0.25г при 120°С за 22ч.
6) **LX-07-2** Октоген –90%, Viton A -10% Скорость детонации 8640м/с при 1.87 г/см^3. Термическая стабильность в вакууме 0.01-0.04мл газа с 0.25г при 120°С за 22ч.
7) **LX-10-1** Октоген –95%, Viton A -5% Скорость детонации 8820м/с при 1.86 г/см^3. Давление дет. волны 37.5ГПа. Термическая стабильность в вакууме 0.04-0.05мл газа с 0.25г при 120°С за 22ч. Чувствительность к удару (12tool) 2.5кг H50=40см.
8) **HAV-20** Октоген –65.7%, алюминий –13.3%, Viton A -16.7% Скорость детонации 8160м/с при 1.97 г/см^3.
9) **X-0320** ТАТБ –60%, октоген -35%, Kel F 800 -5% (сополимер хлоротрифторэтилена с винилиденфторидом). Скорость детонации 8220м/с при 1.88 г/см^3. Малочувствительное термостойкое ВВ.
10) **PBX-P31** Октоген -96%, гелеподобное силиконовое связующее – 4%. Скорость детонации 8560м/с при 1.83 г/см^3. ВВ производимое Германской фирмой TDW для использования в боеголовках английских авиационных ракет ASRAAM. По стойкости к осколочному воздействию и эффективности в кумулятивных боеприпасах превосходит **PAX-2A** (см. далее). Аналогичное по составу ВВ с гексогеном вместо октогена называется **PBX-P11.**
11) Октоген -95%, Kel-F-800 -5%. Скорость детонации 8895м/с при плотности 1.88 г/см^3 (заряд диаметром 0.5 дюйма). Детонирует от прострела пулей.
12) Октоген –80%, Viton-F –15%, политетрафторэтилен -5%. Скорость детонации 8000м/с при плотности 1.82 г/см^3.
13) 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^3. Термическая стабильность в вакууме 0.31мл газа/ с 1г при 130°С за 100ч.
14) Гексанитростильбен –95.5%, полисилоксан –4%, графит –0.5% Катализатор полимеризации – сверх 100%. Скорость детонации 6800м/с при плотности 1.65 г/см^3. Термическая стабильность в вакууме 3.5мл газа/ с 1г при 250°С за 10ч.

Литьевые составы на термостойком связующем:

1) **C-150** (СССР) Октоген –85%, полисилоксановый каучук СКТН –15% Скорость детонации 8150м/с при 1.66 г/см^3. Теплота взрыва 1277ккал/кг.

2) **С-20** (СССР) Октоген –65%, полисилоксановый каучук СКТН –18%, алюминий –17% Скорость детонации 7640м/с при 1.70 г/см^3. Теплота взрыва 1376ккал/кг.

В последнее время в связи с развитием концепции боеприпасов пониженной уязвимости все более широкое применение находят составы с использованием **энергоемких (активных)** связующих и пластификаторов.

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 определенной степени повышают общее энергосодержание и взрывчатые характеристики ВВ. При этом, в зависимости от требуемых свойств, один из компонентов (связующее или пластификатор) может быть инертным, а другой активным, либо оба компонента являются активными. Наличие активных химических групп в самом связующем позволяет наращивать содержание флегматизатора, что сопровождается значительным понижением чувствительности ВВ при сохранении высоких энергетических характеристик и метательной способности.

Наиболее известным активным полимерным связующим является нитроцеллюлоза, однако она не всегда удовлетворяет требованиям по чувствительности, химической и, особенно 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 - AMMO, бис-азидометилоксетана – BAMO (азопентон), азидонитратометилоксетана –ANMO и др., полимеры полиглицидилазида – GAP, полиглицидилнитрата – PolyGLYN, 2-метил-5-винил-тетразола (ПВМТ), полимерных нитраминофосфазенов и т.д. При этом некоторые энергоемкие полимеры могут проявлять еще более выраженный флегматизирующий эффект, чем инертные. Например смесь гексогена с 9% сополимера поли-(2-метил-5-винил)тетразола с ПЭГ имеет чувствительность к удару H50 132 см, тогда как гексоген с добавкой 9% воска (смесь А-3) только 80см, а тротил 148см.

В качестве активных пластификаторов используют нитроэфиры – нитроглицерин, триэтиленгликольдинитрат, алифатические нитро- и фторсодержащие нитросоединения – эвтектическую смесь 50:50 бис-(2,2-динитропропил)ацеталя и бис-(2,2-динитропропил)формаля (BNDPA/F), бис-(2-фторо-2,2-динитроэтил)формаль (FEFO, ФК) и т.д, а также некоторые жидкие нитрамины. Перспективны пластификаторы, содержащие азидо- и диазиридиновые 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%. Экспериментальное американское ВВ, разработанное в 1957г и изготавливаемое по технологии бездымных порохов. Скорость детонации 8500м/с при 1.72 г/см^3. Теплота взрыва 1226ккал/кг.
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) – 3.16%.
3) **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^3. Термическая стабильность в вакууме 0.03-0.07мл газа с 0.25г при 120°С за 22ч.
4) **PAX-2A** Октоген –85%, целлюлозы ацетат-бутират (CAB) –6%, BNDPA/F –9%. Скорость детонации 8520м/с при плотности 1.78 г/см^3. Мощное ВВ для боеприпасов пониженной уязвимости. Использование в американских кумулятивных боеприпасах началось в конце 80х - начале 90х годов. По эффективности в кумулятивных боеприпасах превосходит **LX-14**, при этом является менее чувствительным ВВ. Применяется например в боеголовках противотанковых ракет "Hellfire" и "Hellfire-II" (в последнем случае с измененной технологией изготовления).
5) **PAX-3** Октоген – 64%, алюминий - 20% целлюлозы ацетат-бутират (CAB) – 6.5%, BNDPA/F – 9.5%. Скорость детонации 8060м/с при плотности 1.859 г/см^3. Мощное ВВ для БЧ ракет.
6) **PAX-11** HNIW — 94%, CAB – 2.4%, BNDPA/F – 3.6%. Скорость детонации 9520м/с при плотности 1.951 г/см^3.
7) **PAX-22** HNIW — 92%, CAB – 3.2%, BNDPA/F – 4.8%. Скорость детонации 9230м/с при плотности 1.958 г/см^3.
8) **PAX-29** HNIW — 77%, алюминий — 15%, CAB – 3.2%, BNDPA/F – 4.8%. Скорость детонации 8720м/с при плотности 2.008 г/см^3.

9) **PAX-30** октоген — 77%, алюминий — 15%, CAB – 3.2%, BNDPA/F – 4.8%. Скорость детонации 8160м/с при плотности 1.902 г/см^3.
10) **PAX-42** гексоген — 77%, алюминий — 15%, CAB – 3.2%, BNDPA/F – 4.8%. Скорость детонации 7940м/с при плотности 1.832 г/см^3.
11) **PBXN-105** Гексоген -7%, перхлорат аммония – 49.8%, алюминий – 25.8%, пластификатор (BNDPA/F) - 12.9%, полиэтиленгликоль/триметилолпропан/толуилендиизоцианат - 4.3%, антиоксидант (фенил-бета-нафтиламин) - 0.2%. Малочувствительное ВВ для замены пластизольного PBXN-103, практически идентичное с ним по энергетическим характеристикам. Используется в боеприпасах для подводного применения, например в торпедах RAN Mk 48.
12) **PBXN-106** Гексоген (бимодальный) -75%, пластификатор (BNDPA/F) - 18.5%, полиэтиленгликоль/триметилолпропан/толуилендиизоцианат — 6.5%.
13) **RX-35-EK** Октоген — 39%, алюминий — 30%, триметилолэтантринитрат — 25%, полиглицидилнитрат -6%.
14) **RX-35-DW** Октоген — 51%, алюминий — 18%, триметилолэтантринитрат — 25%, полиглицидилнитрат -6%.
15) **CPX413** (Великобритания) Октоген - 35%, НТО - 45%, polyNIMMO - 10%, пластификатор К10 (смесь 2,4-динитроэтилбензола и 2,4,6-тринитроэтилбензола 65/35) - 10 %. По эффективности достигает смеси ТГ (40/60), при этом является малочувствительной композицией. Скорость детонации 8150м/с при плотн. 1.74 г/см^3. Крит. диаметр 10мм.
16) **GD-9.** Малочувствительный норвежско-швейцарский прессовой состав. Октоген – 47.5%, НТО – 47.5%, BNDPA/F – 2.5%, Связующее (Cariflex 1101) – 2.5%. Скорость детонации 8360м/с.
17) Октоген – 80%, полиглицидилазид – 8%, триметилолэтантринитрат – 8%, триэтиленгликольдинитрат - 2%, добавки (стабилизатор, сшивающий агент и катализатор сшивки) -2%. Чувств. К удару Н50 = 17-19см для груза 2.5кг. Скорость детонации 8360м/с при плотности 1.74 г/см^3. Термическая стабильность в вакууме 0.28мл газа/ с 1г при 100°С за 48ч. Заряды формируют заливкой.
18) В патенте США US4988397 приводится рецептура 78% октогена, 15.86% бис-(2-фторо-2,2-динитроэтил)формаля (FEFO), 5,29% гексафторопентандиолполиформаля и 0.85% добавок которая имеет скорость детонации 8460м/с при плотности 1.81 г/см^3.
19) Октоген –90%, полинитратометил-метилоксетановый сополимер –10%. Чувствительность к удару Н50 = 30см для груза 2.5кг.
20) HNIW –98%, связующее на основе винилового полимера, пластифицированного тротилом – 2%. Скорость детонации 9350м/с при плотности 1.999 г/см3. 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%. Отечественный экспериментальный состав.

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. E. Hooton. EFFECT OF EXPLOSIVE FORMULATION COMPONENTS ON DETONATION PARAMETERS, in Proc. 11th Symp. (Int.) on Detonation, 1998.
6. 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.
7. 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)
8. Hyoun-Soo Kim and Bang-Sam Park. Characteristics of the Insensitive Pressed Plastic Bonded Explosive, DXD-59. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 24, 217-220 (1999)
9. 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
10. 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.
11. 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.
12. Dr. Kjell-Tore Smith. PRESSABLE THERMOBARIC EXPLOSIVES. ALUMINIUM CONTAINING COMPOSITIONS BASED ON HMX AND RDX. Proc. of 36th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2005.
13. 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.
14. G. Bocksteiner and D.J. Whelan. The effect of aging on PBXW-115 (Aust.), PBXN-103 and PBXN-105. DSTO-TR-0228. 1995.
15. Theodore S. Sumrall. Large-Scale Fragment Impact Sensitivity Test Results of a Melt Castable, General Purpose, Insensitive High Explosive. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 24, 30-36 (1999)
16. T.T. Nguyen. Alternative option for high-performance, IM-compliant, metal accelerating warhead fillings: pressed PBX technology. Proc. of 31th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2000.
17. Matthew W. Smith and Matthew D. Cliff. NTO-Based Explosive Formulations: A Technology Review. DSTO-TR-0796. 1999.
18. Патенты: US5009728, US5316600, US4988397, US4088518, US5587553, US4251301, US3985595, US4699741, US5547526, US4168191, US4092187, US4251301, US4770728, US3173817, US3296041, US3773572, US4699741, US4357185, US4097317, US3884735, US4425170, US4430132, US4392410, US6206988, US6214137, US6217799, US6673174, US5547526, US6884307, RU2255079, RU2252925, RU2315026, RU2248958, RU2031897, RU2417971.

5.3 Пластизольные ВВ.

Продолжением эволюции пластизольных ракетных топлив, широко использовавшихся в США в 50-60-х годах 20века, явились 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. т.е. В пластификаторе набухает уже отвержденный полимер с образованием резиноподобного материала. Для них характерна повышенная метательная способность и низкая ударно-волновая чувствительность, кроме того они легко перерабатываются обратно на компоненты. Пластизольные составы отличаются низкой пористостью и с их помощью можно формировать заряды сложной конфигурации.

Американские пластизольные составы были внедрены в начале 70-х годов 20В, их связующее состояло из пластизольной нитроцеллюлозы и нитроэфиров типа триметилолэтантринитрата и бутантриолтринитрата. В последние годы в США намечается тенденция перехода от пластизольных составов к малочувствительным ВВ с использованием энергоемких пластификаторов и связующих, которые описаны выше. Этот переход обусловлен не лучшими энергетическими характеристиками последних, а возможностью освоения новых дорогих материалов и повышением безопасности производства.

Первые отечественные пластизольные составы (80-е годы 20в – ОФК, ОФА, ФП, ОФП) в качестве связующего содержали полиакриловый полимер с пластификатором типа ФК (FEFO), впоследствии ФК был заменен более дешевыми и менее токсичными нитроэфирами. Новые составы серии ОЛД, ОЛА, ЛП, ОЛП используемые в современных отечественных боеприпасах (гл. обр. фугасных и фугасно-осколочных), в качестве связующего содержат смесь нитроэфиров ЛД-70 (состоит из 70% диэтиленгликольдинитрата и 30% триэтиленгликольдинитрата) и полиакриловый полимер (например «витан»), а в качестве наполнителей могут содержать октоген, гексоген (в том числе и флегматизированные), алюминий и ПХА. Термостойкие варианты составов содержат добавку дифениламина. Полиакриловый полимер, в отличие от нитроцеллюлозы, является инертным связующим, однако он обладает лучшими термическими и механическими свойствами. Также он намного дешевле пластизольной нитроцеллюлозы, требующей для своего изготовление большого количества растворителей.

Пластизольные взрывчатые составы:

1) **PBXN-103**: Аммония перхлорат –40%, алюминий –27%, триметилолэтантринитрат –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^3. Теплота взрыва 8.3МДж/кг. Достаточно распространенное ВВ, предназначенное для снаряжения морских боеприпасов в армии США с начала 70х годов, в настоящее время заменен малочувствительными литьевыми составами типа PBXN-111 и PBXN-105.

2) 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^3. Чувствительность к удару 41 см, к трению 660 фунтов/кв. дюйм при скорости 8 футов в сек (ABL).
3) Предположительно состав **ОЛА-29Т**: Октоген – 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^3. Давление детонации 20.5ГПа.
4) **ОЛА-8Т** Октоген – 77%, алюминий – 8%, связующее (ЛД-70, полиакриловый полимер, стабилизатор) – 15%. Скорость детонации 8430м/с при плотности 1.84 г/см^3. Используется в БЧ для зенитно-ракетного комплекса.
5) **ЛП-30Т** Гексоген – 23%, алюминий – 29%, ПХА-32%, связующее (ЛД-70, полиакриловый полимер, стабилизатор) – 16%. Скорость детонации 6450м/с при плотности 1.90 г/см3. Используется в фугасных БЧ для выстрелов к гранатомету РПГ-7.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 3,8 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1966, 1978. C474-C477, P60-P77.
2. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с 96.
3. http://rea2006.rus-catalog.ru/catalogue/5249011602_dwn.htm
4. Патенты: RU2315742, RU2235967, US5468313

5.4 Эластичные ВВ (Sheet explosives)

Мягкие резиноподобные материалы. Состоят из высокобризантного ВВ (Гексоген, ТЭН и др.), полимерного связующего (синтетический каучук) и пластификатора, придающих материалу свойства резины. Содержат разл. добавки: антиоксиданты, упрочнители, красители и др.

Обладают высокой эластичностью (относительное удлинение при растяжении 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. Впервые были изготовлены в США на фирме DuPont в 1960г.

Изготавливают механическим смешением компонентов, последующей полимеризацией связующего и экструдированием в ленты или заряды.

1) **LX-13 (EXTEX, XTX-8003)** Состоит из 80% ТЭНа и 20% двухкомпонентной силиконовой резины Sylgard 182. Плотность 1.50-1.53 г/см3. 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) **XTX-8004** Состоит из 80% гексогена и 20% силиконовой резины Sylgard 182. Плотность 1.55 г/см^3. 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) **Detasheet C** Состоит из 63% гексогена, 28.2% трибутилацетилцитрата, 8.0% нитроцеллюлозы и 0.8% добавок. Сохраняет эластичность при температурах -50…70°С.
4) **Formex F4** (Франция). ТЭН — 89%, полиизопрен — 11%. Скорость детонации 7500 м/с при 1.4г/см^3. Скорость детонации 7050 м/с при 1.49г/см^3. ВВ эквивалентное тротилу по большинству параметров.
5) **SX-2**, также известный под торговыми марками **DEMEX200** и **PRIMASHEET2000**. Гексоген – 88.2%, полиизобутилен – 8.2%, бис-(2-этилгексил)себацинат – 2.2%, политетрафторэтилен (тефлон) - 1.4%. Скорость детонации 8000-8150 м/с. Давление детонационной волны 27.2 ГПа. Плотность 1.63 г/см^3.

6) **ЛВВ-11** Гексоген – 80%, полиизобутилен – 8%, трансформаторное масло – 8%, дибутилсебацинат — 0.5%, политетрафторэтилен (тефлон) - 3.5%, лецитин — 0.1% (св. 100%). Скорость детонации 7400 м/с. Плотность 1.42 г/см^3. Крит. диаметр детонации 6мм.
7) **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^3. Крит. диаметр детонации 3.5-4.0мм.
8) **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^3. 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.
9) **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^3. Крит. диаметр детонации 3.0-3.5мм. Чувствит. к удару 48% взрывов. Фугасность 380мл. Бризантность 18мм (25г). Температура эксплуатации -55…160°С. Прочность на разрыв 3.0МПа.
10) **DXD-19** (Эластичное ВВ для деформируемых БЧ) ТЭН - 73%, HyTemp-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^3.
11) 68% октоген, 14% нитрокрахмал, 18% триэтиленгликольдинитрат, на 100г смеси 0.7% дифениламина и 70 мл этилацетата в качестве растворителя. Скорость детонации 8219 м/с. Плотность 1.59 г/см^3. Экспериментальное эластичное ВВ из патента.
12) Октоген – 64%, нитроцеллюлоза – 6%, триэтиленгликольдинитрат – 30%, дифениламин – 0.3% (сверх 100%). Скорость детонации 7741 м/с. Плотность 1.59 г/см^3. Мощность по баллистическому маятнику 128% от тротила. Хорошо восприимчив к КД№8. Температура эксплуатации до -40°С. Экспериментальное эластичное ВВ из патента.

Литература:

1. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 3,6 – Piccatiny 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. 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 36th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2005.
5. А.А.Котомин. Эластичные взрывчатые материалы. Российский химический журнал. Том XLI (1997). №4. с 89.
6. Патенты: US5467714, US4014720, RU2057744, RU2022952

5.5 Пластичные ВВ (Пластиты)

Однородная мягкая тестообразная масса, легко формующаяся руками. Состоят из мелкодисперсного высокобризантного ВВ (гексоген, октоген, ТЭН) в количестве 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°С, а также водоустойчивость.

Первыми ПВВ были изобретенные Альфредом Нобелем динамиты (см. соответственно), однако они обладали высокой чувствительностью, токсичностью, недостаточной водоустойчивостью и не могли в полной мере использоваться для инженерных взрывных работ и снаряжения боеприпасов. Перед 1 мир. войной в Германии появилось первое пластичное ВВ на основе тротила с нитроцеллюлозой, пластифицированной смесью моно- и динитротолуолов. Однако о практическом применении подобных ВВ не известно. Во время 2 мир. войны немцы использовали т.н. «пластит» - смесь 60% гексогена, пластификатора (динитротолуолы и мононитротолуолы) и нитроцеллюлозы. Англичане же применяли смеси гексогена и ТЭН-а с индустриальным маслом. В начале 50-х годов 20В в США появилось первое полноценное ПВВ, известное как **С-4**, ставшее по сути эталоном среди пластичных ВВ и производящееся по несколько измененной технологии и в наше время. В качестве

связующего современных ПВВ применяют гл. обр. различные синтетич. каучуки, пластифицированные сложными эфирами фталевой, адипиновой или себациновой 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 кожном контакте и более пригодны для снаряжения боеприпасов, чем для взрывных работ.

ПВВ используются для инженерных взрывных работ, для перебивания стальных конструкций, для обработки металлов, 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. Такие ПВВ, как чешский «SEMTEX» зачастую содержат почти идентичные по мощности гексоген и ТЭН. Такое сочетание продиктовано стремлением обеспечить безотказность срабатывания от штатного КД при значительной мощности. Современные сорта «SEMTEX»-а содержат только ТЭН, потому что в Чехии ТЭН, произведенный из китайского пентаэритрита обходится заметно дешевле гексогена.

Пластичные ВВ относятся к веществам, которые трудно обнаруживаются обычными методами из-за низкой концентрации паров ВВ в воздухе, поэтому в последнее время эти 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).

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°С , в тоже время при температурах ниже 0°С становилась хрупкой и крошилась, а выше 40°С 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% мононитротолуола, 0.3% пироксилина и 1% остаточного растворителя. Смесь оставалась пластичной в диапазоне -30-50°С, однако при повышенных температурах становилась менее пластичной из-за улетучивания отдельных 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%, мононитротолуола -5% и динитротолуола -10%. Скорость детонации 7625 м/с, при плотности снаряжения 1.60 г/см3. 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 **С-4. С-4 (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%, диоктилсебацинат -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/см3. Термостойкость 0.026мл газа за 22ч при 120°С – навеска 0.25г. Бризантность 116% от тротила. Мощность в баллистической мортире 130% тротила. Сохраняет пластичность в пределах -57…77°С и в отличие от **С-2** и **С-3** не токсичен при кожном контакте. Чувствительность к удару 48см для груза 2 кг. **С-4** полностью заменил 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%, диоктилсебацинат или диоктиладипинат -5.3-5.9%, индустриальное масло -1.4-1.6%.
2) **NM-91**. Пластичное ВВ для снаряжения авиационных боеприпасов, аналогичное С-4. Октоген — 91%, полиизобутилен — 2.25, диоктилсебацинат — 5.31, смазка SAE-20 -1.42, пигмент (сажа) — 0.02%.
3) **PE-4** (Plasic Explosive 4, Великобритания). Гексоген – 88±1%, связующее DG-29 (парафиновое масло – 80%, лития стеарат 20%) - 11±1%, пентаэритритолдиолеат -1±0.3%. Немного менее чувствительное к удару ПВВ чем тротил. Стабильность в вакууме при 100°С 0.47мл/5г/40ч.

Теплота взрыва 5.0МДж/кг. Скорость детонации 8210м/с при 1.61г/см^3 и диаметре заряда 1дюйм. Объем продуктов взрыва 872л/кг. Фугасность 130% от тротила. Критический диаметр 3-4мм. Температура эксплуатации -40 - +75°С. Штатное ПВВ в армии Великобритании и Австралии.

4) **PE-6** (Великобритания). Гексоген – 72.3±1%, связующее DG-29 (парафиновое масло – 80%, лития стеарат 20%) – 11.9±0.75%, пентаэритритолдиолеат 0.9% макс, алюминий 15.0±1%. Немного более чувствителен к удару чем тротил. Стабильность в вакууме при 100°С 0.37мл/5г/40ч. **t** всп. 203°С. Теплота взрыва 6.32МДж/кг. Скорость детонации 7870м/с при 1.66г/см^3 и диаметре заряда 1дюйм. Объем продуктов взрыва 823л/кг. Критический диаметр около 12мм. Используется в шланговых зарядах для разминирования проходов для танков.
5) **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^3. Термостойкость 0.3-0.6мл газа за 22ч при 120°С – навеска 0.25г.
6) **Semtex 10 (**до 1987г назывался **PlNp10)** ТЭН – 87-88%, связующее (бутадиен-акрилонитриловый каучук/дибутилфталат 25/75) — 12-13%. Скорость детонации 7500 -7700 м/с (заряд диаметром 21 и 30мм соответственно), Плотность 1.45-1.5 г/см^3. Баллистическая мортира — 125-128% от тротила. Фугасность 130% от тротила. Критический диаметр 1.5-2.0мм. Чувствительность к удару аналогична тротилу.
7) **Semtex 1A** ТЭН – 76%, гексоген – 4.6%, бутадиен-стирольный каучук – 9.4%, октил-фталат и бутил цитрат – 9.0%, N-фенил-2-нафтиламин (антиоксидант), 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^3. Теплота взрыва 4.98кДж/кг. Объем продуктов взрыва 950л/кг. Критич. диаметр детонации 3 мм. Сохраняет пластичность в пределах -30 - +50°С. Первая модификация **Semtex 1A** содержала 85% ТЭН-а, 4.5% бутадиен-стирольного каучука и 10.5% минерального масла. Скорость детонации 7580м/с при плотности 1.5 г/см^3.Критический диаметр 2.0мм.
8) **Semtex H** ТЭН – 38.9%, гексоген –40.1%, бутадиен-стирольный каучук – 10.2%, октилфталат и бутилцитрат – 9.1%, N-фенил-2-нафтиламин (антиоксидант) – 1%, 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^3. Теплота взрыва 4.98МДж/кг. Объем продуктов взрыва 950л/кг.
   Первая модификация **Semtex H** содержала 50% гексогена, 37% ТЭН-а, 2.6% бутадиен-стирольного каучука и 10.4% минерального масла. Скорость детонации 7600м/с при плотности 1.5 г/см^3.Критический диаметр 2.0-3.0мм.
9) Алюминизированный **Semtex** содержит 40% гексогена, 40% ТЭН-а, 8% алюминия, 2.4% бутадиен-акрилонитрилового каучука и 9.6% диоктилфталата. Скорость детонации 7450м/с при плотности 1.66 г/см^3. Критический диаметр 3.0мм.
10) **Formex P1 или Plastrite** (Франция). ТЭН — 87%, бутадиен-стирольный каучук — 3.25%, трансформаторное масло — 9.75%. Скорость детонации 7700 м/с. Используется при обработке металлов.
11) **ПВВ-4** (Пластит-4, СССР) Гексоген - 78-80%, пластификатор - 22-20% (состоит из 3ч. веретеного масла и 1ч. стеарата кальция). Плотность 1.42 г/см^3, скорость детонации 7000 м/с. Теплота взрыва 910ккал/кг. Т всп. 210°С, объем продуктов взрыва 850л/кг. Бризантность 21мм (Тротил -13мм при 1.0 г/см^3). Фугасность 280мл. Чувствительность к удару для груза 10кг и высоты 25см – 12-16% (тротил – 4-8%). Массовое ПВВ советского производства. Этот ПВВ-4 морально устарел, обладает недостаточной пластичностью и мощностью, но из-за громадных накопленных запасов используется до сих пор для инженерных взрывных работ и снаряжения некоторых боеприпасов.
12) **ПВВ-5А** Гексоген – 85%, полиизобутилен П-200 — 4.5%, минеральное масло – 10.5%. Плотность 1.4 г/см^3, скорость детонации 7400 м/с. Теплота взрыва 4.6МДж/кг. Т всп. 230°С, объем продуктов взрыва 850л/кг. Бризантность 20мм (Тротил -13мм). Фугасность 330мл. Чувствительность к удару для груза 10кг и высоты 25см - 36% (тротил – 4-8%). Применяется в динамической защите танков, минах МОН-50, МОН-90 и т.д.
13) **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^3, Скорость детонации 6500 м/с. Теплота взрыва 6.28МДж/кг, Т всп. 230°С, объем продуктов взрыва 840л/кг, Фугасность 480мл. бризантность 20мм, крит. диаметр 6мм, чувств. к удару 44% (тротил – 4-8%), 1кг не взрывается при прострелe пулей 12,7мм с 50м, при 20°С формуется от руки с трудом, удовлетворительная пластичность - при 35...45°С. Используется в шланговых зарядах для разминирования проходов для танков.

14) **Гексопласт ГП-87К**. Гексоген – 82.5%, петролатум -10.4%, бутилкаучук -2.6%, фторопласт – 1.5%, цинковые белила – 3%, лецитин -0.1%. Скорость детонации 7000м/с. Плотность 1.4-1.55 г/см^3. Теплота взрыва 1200ккал/кг. Фугасность 320мл. Критический диаметр 4мм. Бризантность 26мм. Промышленное ПВВ.
15) **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^3. Дешевое промышленное ПВВ, предположительно польского происхождения, схожее по составу и параметрам с советским ПВВ-4. Используется для взрывного упрочнения металла.
16) **Perforex -79P** ТЭН – 79%, дибутилфталат — 13%, нитроцеллюлоза – 8% Скорость детонации 7850 м/с при 1.50 г/см^3. Используется для взрывного упрочнения металла и ремонта доменных печей.
17) **ПВВ-4** (Болгария), в настоящее время не производится: гексоген -83%, полиизобутилен -9%, минеральное масло -5.7%, краситель -0.3%, церезин -2%.
18) **Дунарит 1** (Болгария). Гексоген — 75%, пластификатор, состоящий из смеси атактического полиэтилена, церезина и минерального масла — 25%. Армейское ПВВ. Фугасность 225мл.
19) **Дунарит 2** (Болгария). Гексоген — 85%, нитроцеллюлоза — 3-4%, дибутилфталат 10-12%. Армейское ПВВ. Фугасность 235мл.
20) **Пирамекс ХК** (Болгария). Гексоген — 82%, эпоксидированное соевое масло — 16%, нитроцеллюлоза — 2%. Промышленное ПВВ.
21) **Тангрид** (Болгария). Гексоген — 86%, хлорпарафин -14%. Промышленное ПВВ.
22) Болгарское ПВВ. Гексоген – 75%, мин. масло с высоким содержанием ароматич. углеводородов – 9.9%, атактический полипропилен – 5.4%, церезин 9.7%. Плотность 1.39 г/см^3, Скорость детонации 7430 м/с. Крит. диаметр 4.5 мм (КД№8).
23) 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^3. Экспериментальная польская композиция. При замене гексогена на октоген скорость детонации 8300 м/с при 1.72 г/см^3.
24) 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^3.
25) 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^3. Пластичен выше -20°С.
26) **Medium Velocity Dynamite (MVD)** Гексоген — 75%, тротил — 15%, крахмал — 5%, минеральное масло SAE-10 — 4%, Vistanex Oil Gel — 1%. Американское армейское полупластичное ВВ для инженерных взрывных работ, по мощности эквивалентное 60% динамиту. Скорость детонации 6000-6600 м/с при диаметре заряда 38мм и плотности 1.1 г/см^3. Мощность в баллистической мортире 122% от тротила. Теплота взрыва 935ккал/кг, объем продуктов взрыва — 945л/кг.
27) **Low Velocity Dynamite (LVD)** Гексоген — 17.5%, тротил — 67.8%, трипентаэритрит — 8.6%, полиизобутилен + диоктилсебацинат 4.1%, ацетилцеллюлоза — 2.0%. Американское армейское полупластичное ВВ для инженерных взрывных работ, по мощности эквивалентное низкопроцентному динамиту. Скорость детонации 4300-4400 м/с при диаметре заряда 32мм и плотности 0.9 г/см^3. Мощность в баллистической мортире 92% от тротила. Теплота взрыва 625ккал/кг, объем продуктов взрыва — 611л/кг. Используется с 1961г.

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 – Piccatiny 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. M.C. Chick, L.A. Learmonth. Determination of shock initiation and detonation characteristics of PE4 in proof test geometries. Departament of defense materials research laboratories. Report MRL-R-979. 1985.
7. Патенты: GB2326408, PL180343

5.6 Пастообразные ВВ (Paste Extrudable Explosives, PEX)

Их свойством является способность под воздействием небольших давлений принимать необходимую форму. Обладают высокой адгезией к разл. материалам, в том числе мокрым и загрязненным. Перерабатываются, как правило, экструзией, используются аналогично пластичным ВВ, для шланговых зарядов, а в последнее время – для безопасного снаряжения боеприпасов, при этом одновременно удается улучшить сплошность зарядов. Одно из перспективных направлений их применения — использование в системах для обжатия плутониевого заряда в ядерном оружии, где приведение в боевое положение осуществляется перекачкой пастообразного ВВ во внешнюю обжимающую сферу, чем достигается защита от несанкционированного срабатывания. 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), смесь нитроэфиров ЛД-70 (70% ДЭГДН, 30% ТЭГДН) и т.д. Содержат структурирующие и модифицирующие добавки, например для загущения часто используют аэросил (кабосил). Некоторые пастообразные ВВ способны загустевать на воздухе. Отечественная паста ПС-1 содержит гексоген, смесь ЛД-70 структурированную аэросилом и модификатор.

Новейший тип пастообразных ВВ — так называемые малотоксичные экструдируемые пастообразные ВВ. Композиция фирмы Aerojet General состоит из: гексоген — 72%, полипропиленгликоль — 23%, вода — 1%, аэросил — 0.8%, пластификатор — 2.85%, ПАВ — 0.35%.

Некоторые пастообразные ВВ:

1) Гексоген -84%, ди-(2-этилгексил)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) Нитрометан — 70%, нитроэтан — 24%, аэросил — 6%. Смесь нечуствительна к КД №8.
3) 48% смесь нитрометан/нитроэтан, 30% гексоген, 20% алюминий, 2% нитроцеллюлоза — ВВ для использования в американских шланговых зарядах для рытья окоп. Скорость детонации 6380м/с при 1.45 г/см^3. Теплота взрыва 7.03МДж/кг.
4) 24% смесь нитрометан/нитроэтан, 75% гексоген, 1% нитроцеллюлоза — ВВ для использования в американских шланговых зарядах для рытья окоп и взрывных работ. Скорость детонации 7630м/с при 1.56 г/см^3. Теплота взрыва 5.29МДж/кг.
5) **RX-06-HD** состоит из 73.95% октогена, 19.33% триметилолэтантринитрата, 5.04% полиэфира Tone 260 и 1.68% добавок (сшивающий агент, катализатор).
6) **RX-08-EL**: 73%- октоген, 25%- бис–(2-фтор-2,2-динитроэтил)формаль (FEFO), 2% - модифицирующие и связующие добавки.
7) **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. B – 59см, LX-14 -53см, гексоген -29см), Скорость детонации 8140м/с при 1.749 г/см^3.
8) **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)формаля (FEFO), 50% (2-фтор-2,2-динитроэтил)-2,2-динитропропилформаля (MF), 25% бис–(2,2-динитропропил)формаля (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 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1966,1980. C484-C486, T323.
3. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 95,96.
4. Frank Roeske and Clark Souers. Corner turning of detonation waves in an HMX-based paste explosive. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 25, 172-178 (2000).
5. M.C. Chick, L.A. Learmonth. Determination of shock initiation and detonation characteristics of PE4 in proof test geometries. Departament of defense materials research laboratories. Report MRL-R-979. 1985.
6. Jacqueline Akhavan, Matthew R. Andrews . Review of Paste Explosives (PEX) . Propellants Explos. Pyrotech. 2010, 35, 425 – 432

5.7 Жидкие ВВ (ЖВВ)

ВВ, находящиеся в жидком агрегатном состоянии при температурах их служебного применения. ЖВВ применяют в системах ядерного оружия, при дистанционном минировании местности, разминировании, в качестве подрывного заряда для различных областей применения, а также при торпедировании нефтяных и газовых скважин, взрывном бурении и т.п.

ЖВВ используются в качестве активной жидкой основы для получения гелеобразных, пастообразных, пластизольных ВВ и порохов. ЖВВ с добавками поверхностно-активных веществ используются для изготовления взрывчатых пен, используемых в технологии обработки металлов.

К ЖВВ предъявляют следующие основные требования:

- Жидкое агрегатное состояние в требуемом температурном интервале.
- Низкий температурный градиент вязкости.
- Низкий уровень чувствительности к механическим воздействиям.
- Низкая токсичность.

По составу ЖВВ могут представлять как индивидуальные химические соединения так и многокомпонентные смеси. Многокомпонентные смеси позволяют в наибольшей степени приблизиться к требуемым параметрам для ЖВВ.

Первым наиболее важным ЖВВ был полученный в 1846г нитроглицерин (см.) использующийся вплоть до настоящего времени в динамитах и бездымных порохах. В конце 19 века Герман Шпренгель запатентовал жидкие взрывчатые смеси на основе дымящей азотной кислоты или жидкого $\mathbf{NO_2}$ и горючего (нитробензола, сероуглерода и т.д.). Эти смеси были известны как «составы Шпренгеля» и ограниченно применялись в качестве промышленных ВВ, изготовляемых непосредственно перед использованием. Однако из-за неудобства обращения с ними, связанного с высокой агрессивностью и токсичностью компонентов были вытеснены порошкообразными ВВ. В первые годы 2 мир. войны в СССР для снаряжения авиабомб с бесшовными корпусами использовали смесь «КД», состоящую из 60% азотной кислоты и 40% дихлорэтана. Для уменьшения разъедающего действия к смеси добавляли небольшое количество олеума. Скорость детонации 6180 м/с. Плотность 1.4 г/см^3. Теплота взрыва 1080ккал/кг.

В 1945г американцами была разработана смесь PLX, применявшаяся для взрывного разминирования и представляющая собой смесь нитрометана с добавкой 5% этилендиамина – агента повышающего чувствительность (см. нитрометан).

В 50-х годах 20 В для взрывных работ ограниченно применялись панкласты – весьма чувствительные смеси $\mathbf{NO_2}$ и горючего типа керосина. Однако как и составы Шпренгеля они были вскоре заменены более безопасными и удобными для применения аммиачноселитренными ВВ.

Известны также смеси на основе тетранитрометана и горючего типа нитробензола, они очень чувствительны к механическим воздействиям (больше чем нитроглицерин) и имеют очень малый критический диаметр – менее 0.1мм. Они используются в качестве бинарных ВВ в специальных боеприпасах.

Современные ЖВВ представляют собой как правило смеси нитроэфиров или нитросоединений, в том числе образующих низкоплавкие эвтектические смеси.

1) **LX-01, NTN.** Нитрометан – 51.7%, тетранитрометан – 33.2%, 2-нитропропан – 15.1%. Скорость детонации 6840 м/с. Плотность 1.24 г/см3. Давление детонации 15.6ГПа. Теплота взрыва 6.36МДж/кг.
2) **ЛД-70.** Динитродиэтиленгликоль – 70%, динитротриэтиленгликоль — 30%. Смесь нитроэфиров, использующаяся для изготовления взрывчатых пен, отечественных пастообразных и пластизольных ВВ.
3) Бинарный состав для снаряжения противопехотных мин-бабочек «Dragontooth», использовавшихся американцами во Вьетнаме: 75% нитрометана и 25% нитроэтана. В качестве сенсибилизирующего агента была использована смесь пропилендиамин/метанол. Нитроэтан и метанол расширяют температуру использования до —40°С. Скорость детонации 6500м/с.
4) Современный американский состав: нитрометан - 72%, морфолин — 4%, 4,5-дигидро-3-нитроксазол. Бризантность по размеру кратера 113% от бризантности смеси PLX.
5) **ВС-6Д**. Бис-(2,2,2-тринитроэтил)формаль (вещество К) – 9%, бис-(2-хлор-2,2-динитроэтил) формаль (ХК) – 49%, метиловый эфир тринитромасляной кислоты (МЭТК) – 21%, тринитроэтилацетат (АТС) – 21%, диоктилсебацинат – 2,5% сверх 100%. Скорость детонации 7150 м/с. Плотность 1.53 г/см^3. Теплота взрыва 5.0МДж/кг. Чувствит. к удару 32-36% взрывов. Фугасность 380мл. Применяется в системах дистанционного минирования, например в

кассетных противопехотных минах ПФМ. Состав способен постепенно разъедать пластиковые корпуса мин при хранении.

Литература:

1. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под Ред. Б.П.Жукова. Изд 2-е исправл – М. Янус К. 2000 с. 86.
2. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook Properties of Chemical Explosives and Explosive Simulants –LLNL University of California, Livermore, California – (UCRL – 52997, 1985)
3. Encyclopedia of explosives and related items./ Basil T. Fedoroff & Oliver E. Sheffield. Vol 7 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1978. L26.
4. http://www.army.lv/?s=1481&id=3980
5. Патент US6007648
6. Shepherd Levmore, Robert T. Schimmel. An evaluation of liquid explosives for foxhole digging. ARLCD-TR-78010. April 1978.

5.8 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 не подвержены атмосферным явлениям (например действию ветра), по сравнению с объемно-детонирующими, 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 (загущеные) и твердые термобарические смеси. Твердые также называют Enchanced 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.

Первые советские термобарические композиции представляли собой: смесь изопропилнитрата (54%) с порошкообразным магнием и смесь из 53% изопропилнитрата, 29% гексогена, 14.5% алюминия и 3.5% аэросила.

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):

- Гексоген или октоген – 15%, этилнитрат – 40%, алюминий- 38%, загуститель (полибутадиеновый каучук) – 7%. Тротиловый эквивалент по давлению взрыва 2.3.
- Гексоген или октоген – 8%, этилнитрат – 40%, ПХА-7% алюминий – 18.5%, минеральное масло – 19.5%, загуститель (полибутадиеновый каучук) – 7%. Тротиловый эквивалент по давлению взрыва 2.3.
- Перхлорат аммония – 30%, этилнитрат – 18%, алюминий – 50%, загуститель (полибутадиеновый каучук) – 1%, Синтетические жирные кислоты – 1%. Тротиловый эквивалент по давлению взрыва 2.0.
- 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 нитроэфиры 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 PBXIH-18, представляющим собой смесь 64.4% октогена, 30.0% алюминия, 1.4% HyTemp и 4.2% диоктиладипината. Эта же смесь была предложена для снаряжения термобарических выстрелов к гранатомету M72 LAW. Армейская композиция RAX-16 содержит смесь октогена и алюминия, скрепленных полиглицидилазидным полимером. На базе RAX-16 была создана новая более эффективная композиция за счет введения в состав энергоемкого жидкого пластификатора.

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 нитроэфиры 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 стадии детонации.

Литература:

1. Chris Ludwig. Verifying performance of thermobaric materials for small to medium caliber rocket warheads. Проспект фирмы Talley defense systems.
2. Arno Hahma, Karri Palovuori and Yair Solomon. TNT EQUIVALENCY OF THERMOBARIC EXPLOSIVES. Proc. of 36th 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 36th 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 36th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2005.
6. Scott Hall and Gregory D. Knowlton . Development, Characterization and Testing of High Blast Thermobaric Compositions . Proceedings of the Thirty-First International Pyrotechnics Seminar. July 11-16, 2004
7. B.E. Gelfand, S.P. Medvedev, S.V. Khomik, M.V. Silnikov. COMPARATIVE STUDY OF PRESSURE-TEMPERATURE EFFECTS FROM TNT AND RDX-IPN-AL EXPLOSIONS, MABS, 2008.
8. Патенты: US6969434, US6846372, RU2209806

5.9 Эвтектические литьевые смеси

Сплавы, как правило, аммиачной селитры с неорганическими нитратами и перхлоратами, а также с солями органических оснований способных образовывать эвтектические литьевые композиции – смеси, имеющие существенно более низкие температуры плавления, чем указанные компоненты по отдельности. Детонационная способность подобных составов 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:

- Дешевизна производства и широкая сырьевая база на случай крупномасштабной войны (Замена тротила).
- Понижение чувствительности ВВ
- Возможность легкой переработки и утилизации.

Основные требования к подобным смесям:

- Сравнительно низкая температура плавления (60-100°С) для возможности производства зарядов на уже существующем оборудовании.
- 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%, мочевина – 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) **43C** 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%, мочевина –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°С, встречались варианты с алюминием.
10) **ASN** нитрат аммония -70%, ТЭН -20%, ДЦДА -10%. СД 5500м/с при 1.55г/см^3. Предварительно смесь нитрата аммония и ДЦДА держится на протяжение 6-8 ч в расплавленном состоянии при этом образуется некоторое кол-во нитрата гуанидина и нитрата бигуанида, что снижает температуру плавления плавкой основы. Изготавливается внесением ТЭНа при 115-118°С. Составы для применения в морских боеприпасах содержали 10% алюминия
11) **Composition 1**: Нитрат аммония -65.5%, нитрат натрия -10%, дициандиамид – 14.5%, гуанидиннитрат -10%.
12) **Composition 2**: Нитрат аммония -60%, нитрат натрия -24%, дициандиамид – 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%, мочевина - 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°С. Температура заливки 103°С. 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°С, чувствительность к удару 12 tool 2.5кг – 65см. Плотность 1.63г/см^3. 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^3.
16) **EAK**: 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^3 (заряд 1.2 дюйма) и 7420м/с при 1.59г/см^3 (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 **NEA**K Нитрогуанидин – 8%, этилендиамин динитрат – 46%, нитрат аммония -39%, нитрат калия – 7%. Т пл. 98°С. Т затв. 81°С. Скорость детонации 8020м/с при плотности заливки 1.64г/см^3. Чувств. К удару 55см, (Композиция В -36см). Предложена в качестве литьевой основы для гексогена и алюминия.
19) В последние годы в США начато производство эвтектики «DEMN» с Т. пл. 151°С, основными компонентами которой являются этилендиамина динитрат и диэтилентриамина динитрат. Смесь **IMX-103**, содержащая 50% нитрогуанидина, 45% эвтектики «DEMN» и 5% гексогена полностью не прошла тесты на малочувствительность применительно к 155 мм снарядам, но удовлетворяет требованиям к ВВ для мин к минометам

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 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1960. A341.
3. Mary M. Stinecipher. Eutectic composite explosives containing ammonium nitrate LLNL, Livermore, CA LA-UR-81-917
4. Патенты: US4300962, US4421578, US4110136, US4419155

5.10 Аммиачноселитренные ВВ (АСВВ)

АСВВ - ВВ, содержащие в качестве основного компонента и 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:

• **Аммониты** – АСВВ, содержащие в качестве основных компонентов АС и нитросоединения.

• **Амматолы** – АСВВ, содержащие в качестве основных компонентов АС и тротил.

• **Карбатолы** — Литьевые АСВВ, содержащие в качестве основных компонентов АС, мочевину и тротил.

• **Аммоналы** – АСВВ, содержащие в качестве основных компонентов АС, нитросоединения и порошок алюминия

• **Динамоны** - АСВВ, содержащие в качестве основных компонентов АС и невзрывчатые в самостоятельном виде горючие.

• **Водонаполненные АСВВ** – ВВ, содержащие в качестве основных компонентов АС, горючее (обычно ВВ типа тротила) и загущенную воду.

• **Эмульсионные АСВВ** - ВВ, содержащие в качестве основных компонентов водную эмульсию АС (в смеси с другими водорастворимыми солями-нитратами) в жидком горючем (обычно мазут, дизельное топливо). Стабильность эмульсии поддерживается эмульгатором.

Хотя аммиачная селитра была известна уже Глауберу в 1658г, а Гриндель и Робен рекомендовали заменить ей калиевую селитру в черном порохе, но лишь в 1867г шведы Ольсон и Норбин взяли первый патент на взрывчатый состав с аммиачной селитрой сенсибилизированной НГЦ. В 1884г. Фавье выступил со своими составами (Смесь АС с динитронафталином). В 1886 г. Чельцов испытывал «громобой». В 1887 г были предложены секурит и робурит, а за ними – другие составы, в частности аммонал – в 1900г.

Первая мировая война ознаменовала себя громадным расходом взрывчатых веществ, в связи с чем повсеместно наблюдалась их острая нехватка. Поэтому в 1915г англичане в целях увеличения количества выпускаемых ВВ разработали первые амматолы – смеси аммиачной селитры с тротилом в соотношении 80/20 и 50/50. Германия применяла амматол 60/40, смесь аммиачной селитры с углем и другие суррогатные АСВВ. Франция – шнейдерит. Россия – аммоналы (смесь АС, ксилила и алюминия), аммотол 50/50 и смесь калийной селитры с тротилом (в ручных гранатах).

С 1934г в СССР начали применяться простейшие дешевые АСВВ – динамоны. Однако в связи с низкой детонационной способностью и сильным пылением при заряжании их выпуск был прекращен вскоре после 2 мир. войны.

Во время 2 мир. войны применение АСВВ достигло огромных масштабов, как в военной, так и в мирной сферах. Боеприпасы массового применения в основном снаряжались амматолами, реже - различными аммонитами, а динамон Т даже использовался для снаряжения отечественных противотанковых мин. Немцы к концу войны использовали различные суррогатные литьевые смеси на основе аммиачной селитры.

После 2 мир войны в связи с несколькими инцидентами, связанными с взрывами аммиачной селитры горнодобывающие компании начали проявлять интерес к простейшим смесям на основе гранулированной аммиачной селитры, пропитанной дизельным топливом или соляровым маслом (ANFO), наиболее эффективно эти смеси начали применяться с 1956г, когда были определены их основные свойства. Отечественный аналог - игданит был испытан в 1958г. ANFO и игданиты до сих пор остаются наиболее массовыми и часто применяющимися промышленными ВВ благодаря низкой стоимости.

В 1955-60 годах 20 в. Кук обнаружил сильное сенсибилизирующее действие тротила на смесь воды и аммиачной селитры, в результате его работ появились первые водонаполненные ВВ. Наконец в 1969г. в США в результате эволюции водонаполненных ВВ появились первые эмульсионные АСВВ, обладающие выгодным сочетанием высокой мощности и детонационной способности с повышенной водостойкостью, безопасностью и малой стоимостью. В связи с чем эмульсионные ВВ в настоящее время почти полностью вытеснили из употребления водонаполненные ВВ и в отдельных областях применения даже такие традиционные и дешевые АСВВ, как ANFO см. **табл. 27.**

Табл. 27 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	02.05.11
Нитроглицериновые ВВ	10000	37.0	11000	27.5
Водонаполненные АСВВ	3000	11.1	-	-
Эмульсионные АСВВ	-	-	15000	37.5
Всего	27000	100	40000	100

5.10.1 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^3. 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^3. Фугасность 270-285 мл. Чувствительность к удару 4-8% для груза 10кг и 25см. Безотказно детонируют от промежуточного детонатора. В определенных условиях восприимчивы к КД№8. Критический диаметр 10-20мм.

Смесь **NH_4NO_3** и динитронафталина 88:12 или 80:20 называется **Динафталит или аммонит ДНН** (воен. **Шнейдерит**). Водоустойчивые сорта динафталита содержали аммиачную селитру, покрытую парафином. 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. Скорость детонации 3500-4600м/с.

Грануляция аммонитов позволяет значительно улучшить водостойкость и сыпучесть (такие ВВ пригодны к механическому заряжанию). 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_4NO_3** –66%, Тротил -5%, гексоген –24%, алюминий -5%. Использовался для взрывных работ для взрывания крепких и особо крепких горных пород. Фугасность –450-480мл. Объем продуктов взрыва 830л/кг. Теплота взрыва 1292ккал/кг. Скорость детонации 4800-5300м/с. Чувствительность к удару для груза 10кг и высоты 25см – 56-68% (тротил – 4-8%). Критический диаметр без оболочки 5-6мм. Бризантность 18мм.
2) **Аммонит №1ЖВ серный** (Предохранительный) **NH_4NO_3** – 52%, Тротил – 11.5%, хлорид аммония – 30%, нитроэфиры – 5%, древесная мука -1.5%. Фугасность –200-220мл. Скорость детонации 2500-3000м/с. Бризантность 11мм.
3) **Аммонит №2 NH_4NO_3** –88%, Тротил -12%.
4) **Аммонит №3 нефтяной** (Предохранительный) **NH_4NO_3** – 52.5%, Тротил – 7%, хлорид калия – 30%, нитроэфиры – 9%, стеараты -1.5%. Фугасность –220-240мл. Скорость детонации 2800-3200м/с при 1.2 г/см^3. Бризантность 12мм.

5) **Аммонит АП - 4ЖВ** (Предохранительный. Класс 3) **NH_4NO_3** – 68%, Тротил - 17%, хлорид натрия или хлорид калия – 15%. Фугасность –285-300мл. Скорость детонации 3600-4200м/с. Бризантность 13мм.
6) **Аммонит АП - 5ЖВ** (Предохранительный. Класс 3) **NH_4NO_3** – 70%, Тротил - 18%, хлорид натрия или хлорид калия – 12%. Фугасность –320-330мл. Скорость детонации 3600-4600м/с. Бризантность 14мм.
7) **Аммонит №6ЖВ NH_4NO_3** – 79%, Тротил - 21%. Скорость детонации 3600-4800м/с. при плотн. в патроне 1.0-1.2 г/см^3. Бризантность 14-16 мм, Фугасность 360-365 мл. Чувствительность к удару 16-32% для груза 10кг и высоты падения 25см. Объем продуктов взрыва 895л/кг. Теплота взрыва аммонита №6ЖВ 4.2 МДж/кг. В порошке восприимчив к первичным средствам инициирования (КД №8). Критический диаметр без оболочки 10-13мм.
8) **Аммонит №7 NH_4NO_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^3. Бризантность 14 мм, Фугасность –350 мл.
9) **Аммонит №8** (Предохранительный) **NH_4NO_3** – 68%, Тротил - 10%, сосновая кора – 2%, хлорид натрия – 20% Использовался для взрывных работ. Плотн. 1.0-1.1 г/см^3. Бризантность 12 мм, Фугасность –250 мл.
10) **Аммонит №9 NH_4NO_3** – 87%, Тротил - 5%, сосновая кора – 8%. Использовался для взрывных работ. Плотн. 0.9 г/см^3. Бризантность 11 мм, Фугасность –310 мл.
11) **Аммонит №10 NH_4NO_3** – 86%, Тротил - 8%, сосновая кора – 6%. Использовался для взрывных работ. Плотн. 0.9 г/см^3. Бризантность 12 мм, Фугасность –320 мл. Скорость детонации 3200-3600м/с Критический диаметр без оболочки 15-20мм
12) **Аммонит В-3 NH_4NO_3** – 82%, Тротил – 16.5%, асфальтит – 1%, парафин 0.5%. Использовался для взрывных работ. Плотн. 0.95-1.1 г/см^3. Бризантность 15 мм, Фугасность – 370 мл. Чувствительность к удару для груза 10кг и высоты 25см – 12-32% (тротил – 4-8%).
13) **Аммонит ПЖВ-20** (Предохранительный. Класс 4) **NH_4NO_3** – 64%, Тротил - 16%, хлорид натрия или хлорид калия – 20%. Фугасность –265-280мл. Скорость детонации 3500-4000м/с. Бризантность 13мм.
14) **Аммонит Т-19** (Предохранительный. Класс 4) **NH_4NO_3** – 61%, Тротил - 19%, хлорид натрия или хлорид калия – 20%. Фугасность –270-280мл. Скорость детонации 3600-4300м/с. Бризантность 14мм.
15) **Русский Беллит NH_4NO_3** –83%, динитробензол -17%. Использовался в первую мировую войну в бомбах и гранатах
16) **Аммоксил NH_4NO_3** –82%, Ксилил – 18% - использовался в минах и ручных гранатах во время 1 и 2 мир. войнах.
17) **NH_4NO_3** – 88%, ксилил – 12% - использовался для взрывных работ.
18) **NH_4NO_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^3. Бризантность 14 мм, Фугасность –350 мл.
19) **NH_4NO_3** – 84.8%, тротил – 11.5%, динитротолуол – 2%, древесная мука -1.5%, Мин. масло– 0.2%. Используется для взрывных работ. Скорость детонации 3500м/с при плотн. 1.0 г/см^3. Фугасность –360 мл.
20) **NH_4NO_3** – 50%, ксилил – 12.5%, тротил – 37.5% - использовался для заливки снарядов в 1 и 2 мир. войнах в России и СССР соответственно.
21) **«Громобой» NH_4NO_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 NH_4NO_3** – 72%, Пикрат аммония - 23%, битум - 5% Аналог громобоя, в настоящее время не используется.
23) **Зерногранулит 70/30 NH_4NO_3** –70%, Тротил -30%. Фугасность –330-340мл. Критический диаметр без оболочки 40-60мм. Промышленное гранулированное ВВ.
24) **Зерногранулит 50/50 NH_4NO_3** –50%, Тротил -50%. Фугасность –340-350мл. Скорость детонации 3600-4200м/с. Критический диаметр без оболочки 40-50мм. Промышленное гранулированное ВВ.
25) **Граммонит Т-5 NH_4NO_3** – 90.5%, порошок каменного угля -3%, дизельное топливо — 1.5%, тротил чешуированный — 5%. Фугасность 360-370мл. Теплота взрыва 3.81МДж/кг. Критический диаметр в стальной оболочке 57мм. Промышленное гранулированное ВВ.
26) **Граммонит ТМ NH_4NO_3** – 83.3%, гранулотол -15%, нефтепродукт — 1.7%. Теплота взрыва 3.94МДж/кг. Объем продуктов взрыва 854л/кг. Скорость детонации 2200-3500м/с при

плотности 0.8-1.15г/см^3. Критический диаметр в стальной оболочке 19мм. Промышленное гранулированное ВВ.

5.10.2 Амматолы

Смеси, содержащие 30 – 80% **NH_4NO_3** и 70 – 20% тротила. В действительности амматолы это военное название тротилосодержащих аммонитов. По чувствительности к удару незначительно превосходят тротил, с ростом содержания нитрата аммония восприимчивость к детонации и бризантность падает, а фугасность повышается. Разработаны в 1 мир войну (1915г) англичанами для компенсации дефицита тротила. Во время 2 мировой войны составляли большую часть производимых ВВ для боеприпасов. Наибольшее применение находили **амматол 80/20**, снаряжаемый прессованием или экструзией и **амматол 50/50**, предназначенный для заливки. **Амматол 80/20** выше температуры плавления тротила смесь имеет пластичную консистенцию и боеприпасы снаряжают экструзией. **Амматол 80/20** имеет теплоту взрыва 4.27 МДж/кг (вода - жидкость). Скорость детонации 4000м/с при плотн. 1.0 г/см^3, 5080м/с при 1.46 г/см^3. Фугасность 126% от тротила. Работоспособность в баллистической мортире 130% от тротила. Бризантность (песочная проба) 74%. Для **А50/50** скорость детонации 5600м/с. при плотн. 1.59 г/см^3 Фугасность 116% от тротила. Работоспособность в баллистической мортире 123% от тротила. Бризантность (песочная проба) 90% от тротила. Для **А60/40** скорость детонации 5500м/с. при плотн. 1.61 г/см^3 Фугасность 125% от тротила. Работоспособность в баллистической мортире 128% от тротила. Бризантность (песочная проба) 90% от тротила. А 80/20 применяется для взрывных работ, в воен. время использовался в боеприпасах (крупнокалиберные снаряды и авиабомбы). Амматолы, содержащие более 30% тротила изготавливаются смешением расплава тротила с **NH_4NO_3** и последующим прессованием в шашки, либо заливкой. Для улучшения восприимчивости к первичным средствам инициирования литьевых амматолов предложено добавлять к тротилу до 14% ТЭНа (в пределах естественной растворимости). Это позволяет использовать амматолы 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 заряжание или внутреннюю лакировку корпуса боеприпаса. Смеси гранулированной аммиачной селитры, пропитанной жидким нефтепродуктом и 5-20% гранулотола называют **граммотолами**.

5.10.3 Карбатолы.

Литьевые смеси на основе аммиачной селитры и мочевины, сенсибилизированные тротилом. Могут содержать металлы – алюминий или ферросилиций, а также структурообразователи (карбоксиметилцеллюлозу), сшитую хромпиком.

Для образования легкоплавкого р-ра мочевины и аммиачной селитры содержат 3-5% воды. Плавятся при температуре выше 50°С. Обладаю высокой плотностью – и могут изготавливаться непосредственно на месте проведения взрывных работ, заливаются непосредственно в скважину, где потом и застывают. За счет приблизительно одинаковой плотности расплавленного тротила и солевой эвтектики смесь не расслаивается до затвердевания, хотя в больших шпурах всё-таки наблюдается расслоение. Водоустойчивы. 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^3.

1) **Карбатол ГЛ-15Т NH_4NO_3** – 67%, тротил – 15%, мочевина – 13%, вода -4%, Na-карбоксиметилцеллюлоза -1%. Теплота взрыва 3.43 МДж/кг. Скорость детонации 4500-4800 м/с при 1.5-1.55 г/см^3. Фугасность 320-350мл. Объем продуктов взрыва 946л/кг. Бризантность в стальном кольце 24-26мм. Критический диаметр 120-150мм. Чувствительность к удару 4-12%.
2) **Карбатол ГЛ-10В NH_4NO_3** – 57%, тротил – 10%, мочевина – 13%, алюминий -15%, вода -4%, Na-карбоксиметилцеллюлоза -1%, полиакриламид – 0.8% (св.100%). Теплота взрыва 5.68 МДж/кг. Скорость детонации 4500-5000 м/с при 1.5-1.60 г/см^3. Фугасность 450-470мл. Объем продуктов взрыва 844л/кг. Бризантность в стальном кольце 28-30мм. Критический диаметр 140-160мм. Чувствительность к удару 12-24%. Минимальный инициирующий импульс 40-50г тротила.
3) **Карбатол А NH_4NO_3** – 56.5%, тротил – 25%, мочевина – 13%, вода - 4%, добавки -1.5%.

5.10.4 Аммоналы

Патронированные смеси, содержащие 66-80.5% **NH_4NO_3**, мелкодисперсный алюминий в кол-ве 4.5-10%, повышающий теплоту взрыва и фугасное действие. Большое содержание алюминия (более 10%) в смесях на основе **NH_4NO_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^3. Применяются для взрывных работ в патронированном виде. В смеси с достаточно большим содержанием бризантного ВВ в военное время могут применяться в боеприпасах при нехватке тротила.

Простейшие аммоналы это бинарные смеси **NH_4NO_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, **NH_4NO_3** и алюминия называются **Граммоналы**.

Некоторые типичные составы аммоналов:

1) **Аммонал ВА-4** (водоустойчивый) **NH_4NO_3** – 80.5%, алюминий – 4.5%, тротил – 15%. Фугасность 410 - 430 мл. Скорость детонации 4000-4500м/с. Теплота взрыва 1180ккал/кг. Критический диаметр без оболочки 12-14мм. Бризантность 17.5мм. (тротил – 16мм). Чувствительность к удару 16-32%.
2) **Аммонал скальный №3 NH_4NO_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. Теплота взрыва 1350ккал/кг.
3) **Аммонал М-10 NH_4NO_3** – 76%, алюминий – 10%, тротил – 14%. Фугасность 425 мл. Скорость детонации 3800-4800м/с. Теплота взрыва 1354ккал/кг. Критический диаметр без оболочки 8-10мм. Объем продуктов взрыва 791л/кг. Чувствительность к удару 4-16%.
4) **Minol 2 NH_4NO_3** – 40%, алюминий – 20%, тротил – 40%. Использовался англичанами для снаряжения боеприпасов (глубинные бомбы) во время и после 2 мир. войны. Скорость детонации 5820 м/с при 1.68 г/см^3. Бризантность 95% от тротила (песочная проба). Термическая стабильность в вакууме 0.105мл газа с 0.25г при 120°С за 22ч. Фугасность 163% от тротила. Работоспособность в баллистической мортире 143% от тротила. Более поздние составы содержали аммиачную селитру стабилизированную 20% нитрата калия, однако до их реального применения в боеприпасах так и не дошло.
5) **Граммонал А-8 NH_4NO_3** – 80%, алюминий – 8%, тротил – 12%. Фугасность 420 - 440 мл. Скорость детонации 3800-4000м/с. Критический диаметр без оболочки 30-40мм
6) **Граммонал А-45 NH_4NO_3** – 40%, алюминий – 45%, тротил – 15%. Фугасность 440 - 460 мл. Скорость детонации 5800-6300м/с. Критический диаметр без оболочки 60-80мм
7) **NH_4NO_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^3. Использовался для взрывных работ.
8) **NH_4NO_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^3. Исп. для взрывных работ.
9) **NH_4NO_3** – 67%, алюминий – 10%, ТЭН – 19%, воск -4% Смесь PHP. Использовалась для снаряжения осколочно-фугасных снарядов во время 2 мир. войны.
10) **NH_4NO_3** – 65%, алюминий – 15%, тротил – 20%. Использовался в боеприпасах.
11) **NH_4NO_3** – 25%, алюминий – 25%, тротил – 50%. Максимальная расчетная теплота взрыва 7.21 МДж/кг. Использовался для снаряжения боеприпасов.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 266
2. T. 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. 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.
7. http://www.army.lv/?s=1481&id=3980
8. Патент RU2202525

5.10.5 Динамоны

Патронированная смесь мелкодисперсного **NH_4NO_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 заряжанию. 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 заряжании 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 противотанковых мин (для подрыва использовался промежуточный детонатор – 50г тротиловая шашка).

На детонационную способность динамонов, оказывают влияние (большее 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». Зарубежные 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_4NO_3. Наилучшей детонационной способностью обладает игданит, изготовленный из пористой АС с добавкой поверхностно-активных веществ (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 нитрата 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 содержание дизельного топлива не превышает 2-3% и 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^3. Скорость детонации 2200-2800м/с при плотн. 1.0 г/см^3. 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_4NO_3 и жидкого горючего, опудренные древесной мукой или порошком алюминия. Теплота взрыва 3.8 – 5.2 МДж/кг. Применяются для взрывных работ в России вытеснили классические динамоны. Гранулиты НП, М, С-6М по составу подобны игданиту.

Динамоны в настоящее время активно вытесняются более прогрессивными эмульсионными ВВ и в ряде стран вообще сняты с производства.

Некоторые типичные составы динамонов и гранулитов:

1) **Динамон 1 NH_4NO_3** – 88%, бурый уголь – 12%.
2) **Динамон Т NH_4NO_3** – 88%, торф – 12%. Бризантность 13-16мм. Скорость детонации 2900-3500м/с при плотн. 1.0-1.1 г/см^3 (Заряд в металлической трубе диаметром 32мм и толщиной стенок 4 мм) Фугасность 320мм. Теплота взрыва 933ккал/кг.
3) **Динамон СШ NH_4NO_3** – 85%, мука сосновых шишек – 15%. Бризантность 16-17мм. Скорость детонации 4200-4400м/с при плотн. 1.0-1.1 г/см^3 (Заряд в металлической трубе диаметром 32мм и толщиной стенок 4 мм) Фугасность 340мм. Теплота взрыва 939ккал/кг.
4) **Динамон ДМ NH_4NO_3** – 85%, древесная мука – 15%. Бризантность 10-13мм. Скорость детонации 2800м/с при плотн. 1.0-1.1 г/см^3 (Заряд в металлической трубе диаметром 32мм и толщиной стенок 4 мм) Фугасность 320мм. Теплота взрыва 937ккал/кг.
5) **Гранулит АС-4 NH_4NO_3** – 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^3 (Заряд в стальной трубе диаметром 40мм, промежуточный детонатор 10г) Критический диаметр детонации 60-100мм в бумажной оболочке и 20-25мм в стальной оболочке. Минимальный инициирующий импульс 5-10г тротила.
6) **Гранулит АС-2 NH_4NO_3** – 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^3 (Заряд в стальной трубе диаметром 40мм, промежуточный детонатор 10г). Крит. диаметр в бумажной оболочке 100-120мм. Чувств. к удару 4-16%.
7) **Гранулит АС-С тип А NH_4NO_3** – 75.2%, дизельное топливо – 2.5%, угольный порошок – 2.5%, хлорид натрия — 20.2% Теплота взрыва 740 ккал/кг. Объем продуктов взрыва 800л/кг. Скорость детонации 3200м/с при плотн. 0.9-0.95 г/см^3. Крит. диаметр в стальной трубе 30-40мм, в бумажной оболочке 120-150мм. Чувств. к удару 0-8%.
8) **Гранулит АС-С тип Б NH_4NO_3** – 84%, дизельное топливо – 3%, угольный порошок – 3%, хлорид натрия — 10% Теплота взрыва 833 ккал/кг. Объем продуктов взрыва 860л/кг.

Скорость детонации 3600м/с при плотн. 0.9-0.95 г/см^3. Крит. диаметр в стальной трубе 30-40мм, в бумажной оболочке 120-140мм. Чувств. к удару 0-16%. Бризантность в стальном кольце 18-20мм.

9) **Гранулит АП NH_4NO_3** – 92%, дизельное топливо – 3%, железный концентрат – 5% Теплота взрыва 720 ккал/кг. Объем продуктов взрыва 980л/кг. Скорость детонации 3000-3200м/с при плотн. 1.0-1.05 г/см^3 (Заряд в стальной трубе диаметром 45мм). Крит. диаметр в стальной трубе 40мм. Чувств. к удару 8-16%.
10) **Гранулит АСМ NH_4NO_3** – 88%, дизельное топливо – 5%, микросферы алюмосиликатные – 7% Теплота взрыва 850 ккал/кг. Объем продуктов взрыва 907л/кг. Скорость детонации 3100-3400м/с при плотн. 0.82-0.9 г/см^3 (Заряд в стальной трубе диаметром 80мм). Крит. диаметр в стальной трубе 36мм. Чувств. к удару 4-12%.
11) **Гранулит ВК NH_4NO_3** – 94.5%, дизельное топливо – 5.5%, вермикулит (св. 100%) – 1.5% Теплота взрыва 910 ккал/кг. Объем продуктов взрыва 960л/кг. Скорость детонации 3600м/с при плотн. 0.9 г/см^3. Крит. диаметр в стальной трубе 30-35мм, в бумажной оболочке 120-150мм. Чувств. к удару 0%.
12) **Гранулит Ж NH_4NO_3** – 90%, жир животный - 10% Теплота взрыва 900 ккал/кг. Объем продуктов взрыва 840л/кг. Скорость детонации 4500-4600м/с при плотн. 0.85-1.0 г/см^3. Крит. диаметр в стальной трубе 40мм, в бумажной оболочке 160мм. Чувств. к удару 0%.
13) **Гранулит Т** В зависимости от типа содержит: **NH_4NO_3** – 93.4-79%, нефтепродукт — 4.6-1.0%, торф 2-20%. Теплота взрыва 654-886 ккал/кг. Объем продуктов взрыва 969-1021л/кг. Скорость детонации 3200-3600м/с при плотн. 0.7-0.9 г/см^3. Крит. диаметр 60-180мм. Чувств. к удару 0%.
14) **Гранулит УП-1 NH_4NO_3** – 93%, нефтепродукт — 3.5%, угольный порошок — 3.5%. Теплота взрыва 3.5-3.71 МДж/кг. Объем продуктов взрыва 960-1000л/кг. Скорость детонации 3600-4200м/с при плотн. 0.85-0.95 г/см^3. Крит. диаметр открытого заряда 200мм. Чувств. к удару 0-12%. Бризантность в стальном кольце 18мм. Гранулит УП-2 содержит другое кол-во угля и нефтепродукта, а также сенсибилизатор — вспененный полистирол.
15) **Гранулит А-6 ПА NH_4NO_3** – 90%, дизельное топливо – 4%, алюминий – 6% Теплота взрыва 1100 ккал/кг. Объем продуктов взрыва 870л/кг. Фугасность 400-410мл. Скорость детонации 4200-5000м/с при плотн. 0.95г/см^3 (Заряд в мягкой оболочке диаметром 150мм). Критический диаметр детонации 100-120мм в бумажной оболочке и 25-30мм в стальной оболочке. Минимальный инициирующий импульс 5-10г тротила. Тип **САС** вместо алюминия содержит силикоалюминий.
16) **Гранулит АФ-7 NH_4NO_3** – 89%, ферросилиций — 7.2% масло индустриальное – 3.8%. Теплота взрыва 1167 ккал/кг. Объем продуктов взрыва 873л/кг. Скорость детонации в стальной трубе 3000-3500м/с при плотн. 0.8-0.9г/см^3. Критический диаметр детонации 150мм в бумажной оболочке и 80мм в стальной оболочке.
17) **Гранулит АФ-12 NH_4NO_3** – 85%, ферросилиций — 11.5% масло индустриальное – 3.5%. Теплота взрыва 1370 ккал/кг. Объем продуктов взрыва 829л/кг. Скорость детонации в стальной трубе 2900-3600м/с при плотн. 0.8-0.9г/см^3. Критический диаметр детонации 150мм в бумажной оболочке и 80мм в стальной оболочке.
18) **Динамон АМ-10 NH_4NO_3** – 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^3. (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.
19) **Гранулит МГ-10** по составу схож с динамоном АМ-10, но содержит гранулированную аммиачную селитру, при этом алюминий может заменяться более дешевым ферросилицием. Теплота взрыва 1000ккал/кг. Критический диаметр детонации в стальной трубе 40-60мм. Чувствительность к удару 12-28%.
20) **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^3. (Заряд в стальной трубе диаметром 40мм, промежуточный детонатор 10г). Динамоны **АМ-10** и **АМ-8** выпускались в патронах диаметром 60-120мм, в настоящее время заменены гранулитом **АС-8**, пригодным для механического заряжания.
21) **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 оболочке и 20-25мм в стальной оболочке. Минимальный инициирующий импульс 5-10г тротила.

22) **NH_4NO_3** – 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 не применяются).
23) **NH_4NO_3** – 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^3. Фугасность 530мл. Бризантность по Гессу 15.5мм при 1.0 г/см^3 (Тротил свободнонасыпанный – 13мм, аммонит №6 – 15мм). Объем продуктов взрыва 700л/кг.
24) Немецкий динамон **NH_4NO_3** – 90%, древесный уголь (с низкой степенью обжига) – 10%. Скорость детонации 4100-4210м/с при плотн. 1.01 г/см^3. Использовался для взрывных работ.
25) **NH_4NO_3** – 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^3.Используется для взрывных работ.
26) **NH_4NO_3** – 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^3. Используется для взрывных работ.
27) Сплав **NH_4NO_3** – 90%, уротропин – 9%, абиетиновая кислота – 1%. Смесь готовят плавлением при 145 °С, после чего быстро охлаждают и гранулируют. Скорость детонации 5700м/с при 1.24 г/см^3. 4090 при 1.44 г/см^3 (заряд в стальной трубе диаметром 1.5дюйма). Абиетиновая кислота обладает свойствами ПАВ и способствует формированию мелкокристаллической структуры, обладающей повышенной способностью к детонации.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 4 – Pergamon Press. Oxford. 1984- P. 515-546.
2. Дубнов Л.В. Бахаревич 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. 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.
6. Chunxu Lu. Research and Development of Powder Industrial Explosives in China. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 24, 27-29 (1999)
7. 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.
8. Патенты: US4746380, GB1014071

5.10.6 Водонаполненные АСВВ (Slurry explosives)

Основой водонаполненных ВВ является загущенный водный раствор аммиачной селитры или смесей аммиачной и натриевой (кальциевой) селитр. Смеси 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 заряжанию 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 поверхности 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. Пригодны к мех. заряжанию. Пластичные – выпускаются в патронах и шланговых зарядах.

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 (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^3.

Отечественные водонаполненные ВВ разделяют на:

Акваниты

Водонаполненные пластичные или гелеобразные ВВ (могут содержать до 20-25% воды) на основе **NH_4NO_3** 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^3. Применяют гл. обр. для подземных взрывных работ. Скорость детонации до 5500м/с.

Акваналы

Содержат загущенный конц. р-р **NH_4NO_3** 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^3. 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.

Акватолы

Содержат тротил, алюминий, воду, **NH_4NO_3**, **$NaNO_3$**. Представляют собой как правило текучую смесь гранулированного аммонита или аммонала в загущенном водном р-ре аммиачной селитры. Наиболее известный – акватол **Т20**, содержащий около 20% гранулотола и 20% воды. Плохо восприимчивы к детонации. Для подрыва требуют 2-3 шашки по 400 г тротила. Плотн. 1.4 – 1.5 г/см^3. 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, **NH_4NO_3**. Применяются для взрывных работ, при достаточном содержании воды подвижны и могут подаваться в скважину по шлангу.

Селипоры

Содержат аммиачную селитру, пороховую крошку, воду и добавки. Изготавливаются в патронированном виде. Аммиачная селитра 49.5-44.5%, натриевая или кальциевая селитра 3-4%, бездымный порох 30-35%, раствор полиакриламида (7-8%) 1-1.5%, диэтиленгликоль — 2-3%, вода — до 100%. Структурирующие добавки 0.05-0.09% (бихромат калия и сульфит натрия). Теплота взрыва 800-935ккал/кг. Объем продуктов взрыва 935-971л/кг. Скорость детонации 4060-4090м/с. Крит. диаметр 35-60мм.

Составы некоторых водонаполненных ВВ:

1) **Акватол 63/35** Нитрат аммония – 63%, тротил – 34%, Na-КМЦ – 3%, вода -15% (сверх 100%). Фугасность 350мл. Плотность 1.4-1.45 г/см^3. Скорость детонации 5500м/с. Бризантность 25-28 мм (с подпрессованым 10г зарядом тротила).
2) **Акватол АБ** Нитрат аммония – 51%, тротил – 28%, полиакриламид – 2%, вода -14%, антифриз -5%.
3) **Акватол МГ** Нитрат аммония – 26.5%, нитрат натрия – 20%, алюмотол 75/25 – 40%, гуаргам – 1.5%, вода -12%. Фугасность 520мл. Плотность 1.35-1.4 г/см^3. Скорость детонации 5500м/с.
4) **Акватол Т-10МС** Жидкая фаза: нитрат аммония – 76%, кремниевый золь — 9.6%, нефтепродукт — 2.4%. Твердая фаза: тротил — 10%, гранулированная селитра -2%. Объем продуктов взрыва 960л/кг. Плотность 1.48 г/см^3. Теплота взрыва 880ккал/кг. Скорость детонации 5100м/с (в стальной трубе 203мм). Крит. диаметр детонации в стальной трубе 160мм.
5) **Акватол Т-10НС** Жидкая фаза: нитрат аммония – 74%, кремниевый золь — 9.5%, нефтепродукт — 2.5%. Твердая фаза: тротил — 10%, гранулированная селитра — 4%, стабилизатор — 0.3% (св. 100%). Объем продуктов взрыва 960л/кг. Плотность 1.48 г/см^3. Теплота взрыва 860ккал/кг. Скорость детонации 4800-5100м/с (в стальной трубе 300мм). Крит. диаметр детонации в стальной трубе 150мм.
6) **Акватол Т-15НС** Жидкая фаза: нитрат аммония – 71%, кремниевый золь — 9.3%, нефтепродукт — 1.2%. Твердая фаза: тротил — 15%, гранулированная селитра — 3.5%, стабилизатор — 0.3% (св. 100%). Объем продуктов взрыва 920л/кг. Плотность 1.5 г/см^3. Теплота взрыва 930ккал/кг. Скорость детонации 5100-5200м/с (в стальной трубе 300мм). Крит. диаметр детонации в стальной трубе 100мм.
7) **Акванал М-15** Нитрат аммония – 58.5%, тротил – 25%, алюминий – 15%, Na-КМЦ – 1.5%, бура 0.02-0.04%, вода -15%(сверх 100%). Фугасность 465-485мл. Плотность 1.35-1.4 г/см^3. Скорость детонации 4800-5800м/с. Бризантность 30-34 мм (с подпрессованым 10г зарядом тротила).
8) **Акванал №1** Нитрат аммония – 57%, нитрат кальция-10%, тротил – 20%, алюминий – 5%, Na-КМЦ – 1%, Экстракт сульфитной целлюлозы – 1.0%, вода -6%.
9) **Акванит №2** Нитрат аммония – 44.2%, нитрат кальция-7.4%, тротил – 5%, гексоген – 35%, Na-КМЦ – 1.1%, аэросил- 0.8%, вода -6.5%. Фугасность 380мл. Бризантность 20мм. Плотность заряжания 1.4 г/см^3.
10) **Акванит №3Л** Нитрат аммония – 25.5%, нитрат натрия-32%, тротил – 30%, Na-КМЦ – 0.5%, вода -12%. Подвижное текучее ВВ. Фугасность 350мл. Бризантность 20мм. Плотность заряжания 1.4 г/см^3.
11) **Акванит №16** Нитрат аммония – 53%, нитрат кальция-10%, тротил – 29%, Na-КМЦ – 1%, вода -6%. Фугасность 360мл. Бризантность 18мм. Плотность заряжания 1.3 г/см^3.
12) **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^3. Теплота взрыва 4.9МДж/кг. Используется для взрывных работ, имеет текучую гелеобразную консистенцию.
13) **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^3. Используется для взрывных работ, имеет текучую гелеобразную консистенцию.
14) **Кимит** (Швеция) Аммиачная селитра – 57%, нитрат натрия – 10%, вода -16%, алюминий -8%, горючее – 3.5%, этиленгликоль – 4%, загуститель (гуаргам) - 1.5%, сшивающий агент - 0.05%. Теплота взрыва 4.3 МДж/кг. Скорость детонации 3800-4000м/с. при плотн. 1.1-1.2 г/см^3. Используется для взрывных работ, имеет пастообразную консистенцию. Водоустойчив.
15) Нитрат аммония – 40%, нитрат натрия – 15%, мочевина – 10%, мелкодисперсный алюминий –10%, вода – 25%. К готовой смеси добавляют 1.8% полиакриламида и 0.8% динитрозопентаметилентетрамина (порообразователь). При плотности 1.0 г/см^3 (в активированном состоянии) смесь имеет 4850 м/с. Теплота взрыва 3.43МДж/кг. Объем продуктов взрыва 804л/кг.
16) 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^3 (в активированном состоянии) скорость детонации 4960 м/с. Теплота взрыва 3.58МДж/кг. Объем продуктов взрыва 821л/кг. Критический диаметр для смесей 12) и 13) составляет всего 3-4 мм при плотн-ти ок. 1.0г/см^3.

При увеличении плотности выше 1.2 г/см^3 критический диаметр резко увеличивается и при 1.35-1.4 г/см^3 смесь теряет способность детонировать.

Литература:

1. T. 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 – Piccatiny 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.

5.10.7 Эмульсионные ВВ (эмулиты).

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 различные синтетические масла, дизельное топливо, воск, парафин и т.д. Иногда используются синтетические полимеры и каучуки. В отечественных составах используется дешевое горючее – мазут. Для повышения теплоты взрыва могут содержать до 10% алюминия. Содержание воды в готовой смеси составляет 5-20%. Плотность готовой смеси варьируется в пределах 0.9-1.35 г/см^3. 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 водонаполенным 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 этого типа в настоящее время практически полностью вытеснены смесями на основе обратных эмульсий.

Составы типа **"вода в масле" (обратная эмульсия),** называемые **эмулитами** 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 (эмульсоидные смеси). Первый патент на эмульсионное ВВ был получен в 1967г, а в 1976г было начато производство на фирме Atlas powder.

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 алкиламидов, алкил и арилсульфаты т.п.

Для стабилизации **обратных эмульсий** используют сложные эфиры ангидросорбита и высших жирных кислот (сорбитаны или СПАНы), производные оксазолинов, соли алкиламинов и др, имеющие коэффициент гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) в пределах 3-6.

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 полиизобутиленянтарного 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 высоковязкие растворы, препятствующие 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.

Кроме того в состав ЭВВ на основе обратных эмульсий иногда вводят следующие добавки-модификаторы для усиления свойств эмульгаторов:

Модификаторы роста кристаллов - вещества, замедляющие рост кристаллов окислителя и облегчающие эмульгирование. Для этих целей используют анионные ПАВ, например алкилсульфонаты, вводимые в количествах 0.1-0.3%, но не более 0.5% (в противном случае свойства эмульсии ухудшаются, а стоимость увеличивается).

Промоторы эмульгирования – агенты, ускоряющие и облегчающие эмульгирование. Вводятся в состав в количестве 0.2-0.8%, но не более 1% иначе получается обратный эффект. Для этих целей используют гл. обр. хлорированные углеводороды с долей хлора не менее 50%.

Стабилизаторы эмульсий – агенты замедляющие самопроизвольное разрушение эмульсии и повышающие сроки хранения ЭВВ. Наиболее распространенный компонент – соевый лецитин в массовом соотношении к эмульгатору как 1:5. Реже используется смесь пчелиного воска с бурой.

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 заряжание с заливкой в скважину.

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 (аэрирующую добавку), способную при нагревании насыщать твердое ВВ микропузырьками газов и понижать плотность, т.е. проводить активацию ЭВВ. В качестве активаторов обычно используют нитрит натрия и динитрозопентаметилентетрамин, реже – бикарбонат натрия в присутствии уксусной кислоты. В составы содержащие нитрит натрия обычно добавляют катализатор газообразования - около 0.05% тиоцианата натрия или мочевины, в присутствии которых активация возможна и при сравнительно небольших температурах. Активированные ЭВВ, в зависимости от состава сохраняют восприимчивость к КД №8 от нескольких дней до полугода. "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.

Отечественные гелеобразные эмульсионные ВВ, состоящие из водного р-ра окислителя и жидкого горючего сенсибилизированные пузырьками газов называются

Порэмиты.

Имеют скорость детонации 3500-5500м/с. Теплоту взрыва 2.72-5.86МДж/кг. Наиболее известные — порэмит 1А, изготовляемый на месте взрыва в смесительно-зарядной машине и порэмит П (патронированный).

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 на основе обратных эмульсий являются наиболее перспективными и быстро развивающимися типами промышленных АСВВ.

Также распространены составы –

Гранэмиты или **Эмуланы**,

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 заряжания.

Технология ЭВВ, в общем случае, включает в себя:

1. приготовление концентрированного р-ра окислителя при 80-95°С
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:

- Отличная водоустойчивость, срок пребывания заряда в скважине 10-30 суток даже в проточной воде, что позволяет вести заряжание скважин вслед за их бурением.
- Возможность регулирования мощности ЭВВ в широких пределах 3570-5880кДж/м^3. за счет изменения плотности ВВ или введения в его состав энергетических добавок.
- Крайне низкая чувствительность к механическим и тепловым воздействиям и, следовательно высокая безопасность в обращении.
- Экологически чистое безотходное производство, полная механизация заряжания скважин и низкая газовая вредность (25-40л/кг).
- 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^3. 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^3.
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. жидкого каучука, содержащего 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 каучук полимеризуется в резину. 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^3 (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 (сорбитан-моноолеат) - 1%, вода – 0.7%, нитрит натрия –0.1%, катализатор разложения нитрита (тиомочевина или роданид калия) – сверх 100%. Эмульсию экструзируют в бумажные патроны диаметром 25-32 мм. Смесь имеет оптимальную плотность 1.15-1.2 г/см^3 и скорость детонации до 4700 м/с. Смесь восприимчива к первичным средствам инициирования и не теряет взрывчатые св-ва 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^3 - 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^3 - 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 сенсибилизировалась 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. сенсибилизации 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^3 - 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^3 - 4380 м/с.
11) **Порэмит П-5А**. Нитрат аммония – 51-54%, нитрат кальция - 16-17%, вода – 11%, алюминий — 5%, масло индустриальное – 2.5%, петролатум — 2.5%, эмульгатор ПТ — 3%, микросферы 5-9%. Скорость детонации 3500-4800м/с. Крит. диаметр в открытом виде 50-70мм. Объем продуктов взрыва 850-900л/кг. Плотность в патроне 1.3г/см^3. Теплота взрыва 3.9-4.3МДж/кг.
12) **Порэмит П-10А**. Нитрат аммония – 43%, нитрат кальция - 16-17%, вода – 11%, алюминий — 10%, масло индустриальное – 2.5%, петролатум — 2.5%, эмульгатор ПТ — 3%, микросферы 5%. Скорость детонации 3500-4800м/с. Крит. диаметр в открытом виде 50-70мм. Объем продуктов взрыва 800-950л/кг. Плотность в патроне 1.3г/см^3. Теплота взрыва 4.8-5.0МДж/кг.
13) **Сларрит А** Нитрат аммония – 74.8%, вода – 18.9%, газогенерирующая добавка Н-10 — 0.6%, эмульгатор 0.47% или 1.3%(Первая цифра соответствует варианту с прямой эмульсией, вторая — варианту с обратной эмульсией), нефтепродукт 3.9% или 4.5%, Вариант с прямой эмульсией дополнительно содержит: загуститель — 0.38%, пеногаситель — 0.1%, структурирующая добавка Н-5 — 0.2%. Скорость детонации 3200-4500м/с. Крит. диаметр в стальной оболочке обратная/прямая эмульсия 57/21мм, в картонной оболочке 32/80мм. Объем продуктов взрыва 1020л/кг. Плотность 0.9-1.25г/см^3. Теплота взрыва 2.87-2.94МДж/кг.
14) **Сларрит В** Нитрат аммония – 60.6%, нитрат натрия — 17.5% вода – 15.6%, газогенерирующая добавка Н-10 — 0.6%, эмульгатор 0.4% или 1.7%(Первая цифра соответствует варианту с прямой эмульсией, вторая — варианту с обратной эмульсией), нефтепродукт 5.1% или 6.0%, Вариант с прямой эмульсией дополнительно содержит: загуститель — 0.38%, пеногаситель — 0.1%, структурирующая добавка Н-5 — 0.2%. Скорость детонации 3200-4500м/с. Крит. диаметр в стальной оболочке обратная/прямая эмульсия 57/21мм, в картонной оболочке 32/80мм. Объем продуктов взрыва 893л/кг. Плотность 0.9-1.25г/см^3. Теплота взрыва 3.18-3.26МДж/кг.
15) **Сларрит С** Нитрат аммония – 60.6%, нитрат кальция — 17.5% вода – 15.6%, газогенерирующая добавка Н-10 — 0.6%, эмульгатор 0.47% или 1.63%(Первая цифра соответствует варианту с прямой эмульсией, вторая — варианту с обратной эмульсией), нефтепродукт 4.9% или 5.7%, Вариант с прямой эмульсией дополнительно содержит: загуститель — 0.38%, пеногаситель — 0.1%, структурирующая добавка Н-5 — 0.2%. Скорость детонации 3200-4500м/с. Крит. диаметр в стальной оболочке обратная/прямая эмульсия 57/21мм, в картонной оболочке 32/80мм. Объем продуктов взрыва 945л/кг. Плотность 0.9-1.25г/см^3. Теплота взрыва 2.87-2.94МДж/кг.

Существуют эмульсионные составы, совсем не содержащие воды (эмульсоидные ВВ). Окислителем в них является переохлажденная эвтектическая смесь солей, находящаяся в жидком состоянии при нормальных условиях:

16) 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, обеспечивающее 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^3. 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 – Piccatiny Arsenal Dover, New Jersey, USA – 1972. E89.
2. Дубнов Л.В. Бахаревич 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. Б.Н. Кутузов, Г.А. Нишпал. Технология и безопасность изготовления и применения взрывчатых веществ на горныз предприятиях. М 2004.
6. Yoshikazu HIROSAKI and others, DETONATION CHARACTERISTICS OF EMULSION EXPLOSIVES AS FUNCTIONS OF VOID SIZE AND VOLUME, in Proc. 12th Symp. (Int.) on Detonation, 2002.
7. 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.
8. Wang Xuguang. Emulsion explosives. Metallurgical industry press. Beijing. 1994.
9. Патенты: US4248644, US4980000, US4756776, US4722757, US4525225, US5920031, GB1335097, RU2273627, RU2277523, RU2277965, RU2278100, RU2286326

5.11 Нитроглицериновые ВВ

К нитроглицериновым относят все смесевые ВВ, содержащие нитроглицерин (НГЦ) независимо от наличия других компонентов. Различают низкопроцентные <15%, среднепроцентные 15-60% и высокопроцентные. 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.

5.11.1 Динамиты

Смесевые бризантные ВВ содержащие нитроглицерин или др. нитроэфиры 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 динитродиэтиленгликоля, образующих с нитроглицерином низкоплавкие 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 хранении динамит способен экссудировать – выделять на поверхности свободный нитроглицерин, что сопровождается повышением чувствительности и опасности в обращении.

Основной компонент нитроглицериновых ВВ – нитроглицерин впервые был получен А. Собреро в 1846г. Однако использование этого жидкого и очень чувствительного ВВ в те годы считалось немыслимым. Более того, первые попытки наработки его в количествах от нескольких килограмм оканчивались несчастными случаями, в связи с чем во многих странах был наложен 15-ти летний запрет на производство НГЦ.

В 1858г началось строительство заводов по производству нитроглицерина. В 1863 был запущен первый завод Нобеля по производству нитроглицерина.

Вскоре, в 1866г Альфред Нобель разработал первый гурдинамит, представлявший собой смесь нитроглицерина с 25% инертного поглотителя - кизельгура, что дало удобство применения этому жидкому ВВ. Считается, что Нобель открыл динамит случайно, пролив нитроглицерин на кизельгур, тем не менее, это является заблуждением, т.к. сам А. Нобель утверждал, что динамит был изобретен в процессе долгих и утомительных экспериментов.

С 1854г Петрушевским, работавшим под руководством Зинина проводились изыскания способа практического использования нитроглицерина. Об этих работах прекрасно знал и сам Альфред Нобель и в какой то степени своим открытием динамита он был обязан Петрушевскому. Динамит Петрушевского состоящий из магнезии, пропитанной нитроглицерином начал с успехом использоваться с 1867г на золотых рудниках в Сибири, т.е. уже после появления гурдинамита

Нобеля, хотя некоторые советские историки утверждали, что магнезиальный динамит был изобретен Петрушевским раньше Нобеля.

В 1869г Нобель запатентовал динамит с использованием калиевой и натриевой селитры и горючих веществ типа древесной муки в качестве поглотителя, известный нам как «динамит с активными компонентами». В 1870г Нобель выкупил патент на использование в качестве поглотителя нитроглицерина активного компонента – аммиачной селитры. В 1875г Нобелем был запатентован желатиндинамит, в котором нитроглицерин структурировался нитроцеллюлозой.

До 1903г не было изобретено хорошего антифриза для динамита, а обращение с полуоттаявшим и замерзшим динамитом было очень опасным и сопровождалось многочисленными несчастными случаями. В 1903г французы начали добавлять динитро- и тринитротолуол, а также динитрат глицерина в качестве антифризов. Впрочем, температура застывания при этом понижалась довольно незначительно.

В 1904 компания «Динамит АГ» (Германия) применила в качестве антифриза динитроэпихлоргидрин.

С 1914г в Германии для этих целей начали использовать наиболее эффективный, известный до наших дней антифриз для динамита - этиленгликольдинитрат.

С 60-х годов 20 века, в СССР, динамиты были запрещены к применению из-за опасности в обращении, частых отказов и высокой стоимости пр-ва. Динамиты, содержащие в качестве наполнителя смесь нитрата аммония и древесного угля в большинстве стран также запрещены из-за нестабильности свойств и высокой чувствительности.

Тем не менее, низкопроцентные нитроглицериновые ВВ типа детонитов находят применение и поныне гл. обр. для специальных взрывных работ, где необходимо использовать ВВ с малым критическим диаметром, а механическое заряжание невозможно (расчистка ледяных заторов, корчевание пней, дробление негабарита и т.д.).

Предохранительные нитроглицериновые ВВ широко широко используются в шахтах особо опасных по газу и пыли.

Раньше при изготовлении динамитов сначала готовили т.н.

"гремучий студень", - наиболее мощный из всех желатиндинамитов,

представляет собой бесцветную прозрачную, мягкую массу, которая сильно детонирует при ударе; по мощности превосходит нитроглицерин. **t** вспышки гремучего студня 205°С. плотн. 1.55-1.58 г/см^3. 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, тщательно перемешивают и экструзируют в патроны.

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^3. Чувствительность к удару для груза 10кг и высоты 25см - 100% (тротил – 4-8%). Бризантность – 15-18мм (Аммонит 6ЖВ – 14-16мм)
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^3
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%.
6) Аммонит 6 (Польша): Нитроглицерин - 4%, нитрат аммония - 81%, тротил - 8%, алюминий – 5%, древесная мука - 2%. Фугасность 420 мл. Скорость детонации 3070 м/с.
7) Аммонит 15GH (Польша): Нитроглицерин + нитрогликоль – 5.75%, нитрат аммония - 82%, минеральное масло – 1.25%, алюминий – 7%, древесная мука - 4%. Фугасность 388-419 мл. Скорость детонации 2770-2950 м/с.
8) Динамит 5 G1 (Польша): Нитроглицерин – 11%, нитрогликоль — 11%, нитрат аммония - 50%, нитрат натрия — 14.8%, нитроцеллюлоза — 0.8%, тротил — 7%, динитротолуол — 4%, древесная мука — 1%, этиленгликоль - 0.3%, $\mathbf{Fe_2O_3}$ — 0.1%. Фугасность 312-343 мл. Скорость детонации 2610-2720 м/с.

9) Динамит 8GH (Польша): Нитроглицерин – 22.5%, нитрогликоль — 22.5%, нитрат аммония — 47.4%, динитротолуол — 2.0%, нитроцеллюлоза — 2.0%, древесная мука — 3.0, стеарат кальция — 0.5%, окись железа — 0.1%. Фугасность 420мл. Скорость детонации 2200м/с.
10) Карбонит D4 (Польское ВВ для угольных шахт) Нитроглицерин – 4%, нитрат аммония - 75%, тротил — 5.5%, динитротолуол — 1.5%, древесная мука — 3.5%, хлорид натрия — 10.5%. Фугасность 270-289 мл. Скорость детонации 2380-2720 м/с.

5.11.2 Детониты

Мощные АСВВ, содержащие АС 74-78%, нитросоединения (тротил) 5-10%, алюминий 5-11% и 5-20% сенсибилизатора - труднозамерзающей смеси жидких нитроэфиров (гл. обр. нитроглицерин + нитрогликоль). Используются для взрывания крепких горных пород и выпускаются в патронированном виде. Наиболее известен **Детонит М**, который предназначен для взрывания крепких и особо крепких пород. Состоит из: аммиачная селитра – 78%, смесь нитроэфиров – 10%, алюминиевая пудра – 10.7%, стеарат кальция или цинка 1%, коллоксилин – 0.3%, карбонат кальция и индустриальное масло – сверх 100%. Теплота взрыва 5.79 МДж/кг. Скорость детонации 4200-5000м/с при 0.95-1.2 г/см^3. Бризантность 17-18мм. Объем продуктов взрыва 832л/кг. Фугасность 450-500мл.

1) **Детонит 6А** Аммиачная селитра – 77%, смесь жидких нитроэфиров – 6%, тротил – 11%, алюминиевая пудра – 5.3%, стеарат кальция 0.7%, бикарбонат натрия – 0.25% (сверх 100%). Скорость детонации 4000м/с при 1.1 г/см^3. Бризантность 17мм.
2) **Детонит 10А** Аммиачная селитра – 76%, смесь жидких нитроэфиров – 10%, тротил – 8%, алюминиевая пудра – 5.2%, стеарат кальция 0.7%, коллоксилин – 0.1%, бикарбонат натрия – 0.2% (сверх 100%). Скорость детонации 4200м/с при 1.1 г/см^3. Бризантность 17мм.
3) **Детонит 15А-10** Аммиачная селитра – 74%, смесь жидких нитроэфиров – 14.7%, алюминиевая пудра – 10.0%, стеарат кальция 1.0%, коллоксилин – 0.3%, бикарбонат натрия – 0.2% (сверх 100%). Скорость детонации 4300м/с при 1.1 г/см^3. Бризантность 18мм.
4) «**Диаммон»** Аммиачная селитра – 78%, смесь жидких нитроэфиров – 10%, алюминиевая пудра – 10.7%, стеарат кальция 4.2%, коллоксилин – 1.0%, щелочь (св. 100%) – 0.2%, масло индустриальное (св. 100%) — 0.2%. Объем продуктов взрыва — 980л/кг. Скорость детонации 2360-4400м/с. Бризантность 7-24мм.

Для взрывания в шахтах опасных по газу и пыли часто используют предохранительные и селективно-детонирующие ВВ например углениты, победиты и иониты.

5.11.3 углениты, победиты и иониты

содержащие 5-15% нитроглицерина или смесей нитроэфиров и до 30% пламегасителя.

1) **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.
2) **Угленит Э-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%, нитроцеллюлоза — 0.2% (св. 100%), сода кальцинир. - 0.2% (св. 100%). Фугасность 130-170 мл. Скорость детонации 2100-2500 м/с. Плотность в патроне 1.15-1.3г/см^3. Чувствительность к удару 60-90%. Теплота взрыва 640ккал/кг.
3) **Ионит** Нитроглицерин или его смесь с нитрогликолем – 10%, нитрат натрия - 54%, хлорид аммония – 33.7%, Na-КМЦ - 1%, стеарат кальция – 0.5%, тальк — 0.8%, нитроцеллюлоза — 0.14% (св. 100%), сода кальцинир. - 0.2% (св. 100%). Фугасность 90 мл. Скорость детонации 1600-1800 м/с. Чувствительность к удару 24-32%. Плотность в патроне 1.1-1.3г/см^3. Теплота взрыва 460ккал/кг.
4) **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.
5) **Угленит №5 (Класс 5).** Нитроглицерин или его смесь с нитрогликолем - 10%, нитрат аммония ЖВ - 14%, древесная мука – 1%, хлорид натрия или калия - 75%. Нитроцеллюлоза — 0.14% (св. 100%). Фугасность 60-90 мл. Скорость детонации 1750-1900 м/с. Теплота взрыва 311ккал/кг.
6) **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.

7) **Barbaryt A**. Нитроглицерин — 23%, динитротолуол — 3%, нитрат аммония — 32%, нитрат натрия — 4%, нитроцеллюлоза — 0.5%, тальк — 1%, этиленгликоль — 0.5%, хлорид натрия - 36%. Скорость детонации 2330м/с при 1.55 г/см^3. Фугасность — 195мл.
8) **Barbaryt FGH2**. Нитроглицерин — 28%, нитрогликоль — 5%, нитрат аммония — 12.2%, нитроцеллюлоза — 1%, этилцентралит – 0.5% хлорид кальция — 0.3%, сульфат бария — 10%, хлорид натрия - 43%. Скорость детонации 2010м/с. Фугасность — 164мл.
9) **Metanit D2**. Нитроглицерин — 4%, тротил — 3.5%, динитротолуол — 1%, нитрат аммония — 63%, древесная мука — 3.5%, хлорид натрия - 25%. Скорость детонации 1890м/с при 1.02 г/см^3. Фугасность — 209мл.
10) Немецкое селективно-детонирующее ВВ. Нитроглицерин/нитрогликоль 60:40 - 9%, нитрат калия — 58.6%, хлорид аммония — 31.0%, древесная мука — 1.0%, кизельгур — 0.4%.

Литература:

1. T. Urbanski – Chemistry and Technology of Explosives Vol 3 – Pergamon Press. Oxford. 1967- P. 395-527
2. T. 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

5.12 Астролиты

"Astrolite" - торговая марка гидразинсодержащих ВВ, разработанных в 1963г фирмой «EXCOA». Группа жидких бинарных смесевых ВВ, представляющих собой растворы неорг. и орг. окислителей в безводном гидразине с разл. горючими веществами. Как правило, состоят из жидкой и твердой фазы, смешивающихся непосредственно перед взрывом. Обладают низкой водоустойчивостью и высокой детонационной способностью. Составы, содержащие гидразин высокотоксичны при кожном 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 стехиометрической смеси перхлората гидразина с алюминием составляет 650-700мл. Жидкие астролиты хорошо впитываются в пористые материалы с сохранением способности к детонации, замерзают при –30-40°С (низкозамерзающие сорта).

Ограниченно применялись для взрывных работ в США, а также как бинарное ВВ для рытья окоп (комплект «Astro-Pak»). Также использовались для снаряжения боеприпасов (осколочная мина MLU-54E). Для повышения энергетических характеристик могут содержать до 30% порошка алюминия. В настоящее время не применяются из-за токсичности и выделения раздражающих паров аммиака.

Составы некоторых астролитов:

1) **Астролит А-1-5.** Готовая смесь согласно анализу содержит: 55.52% нитрата гидразина, 0.03% гидразина, 31.81% алюминия, 1.93% аэросила, 0.76% добавок и 9.95% растворенного аммиака. Скорость детонации 7500м/с при 1.6г/см^3. Испытывался в авиабомбах, где показал эффективность на уровне состава «Н-6» (тротил/гексоген/алюминий/D-2). В 1968г был допущен в качестве ВВ для ВРЗ напалмовых бомб.
2) **Астролит G.** нитрат аммония — 49%, гидразин — 48%, вода — 3%. Скорость детонации 8000м/с.
3) **Астролит LLTX G-2** (низкозамерзающий до -40°С). Состоит из жидкой фазы (15% нитрата гидразина, 70% гидразина и 15% воды) и твердой фазы (80% нитрата аммония и 20% перхлората аммония). Перед применением жидкая фаза смешивается с твердой в соотношении 1:2. Скорость детонации 7800м/с.
4) **RX-23-AA** (79% гидразиннитрата и 21% гидразина) имеет скорость детонации 8580 м/с при 1.421 г/см^3. Давление детонации 20.9ГПа.
5) **RX-23-AB** (70% гидразиннитрата и 5.9% гидразина, остальное - вода) 7480 м/с при 1.384 г/см^3. Давление детонации 18.6ГПа.

6) **RX-23-AC** (30% гидразиннитрата и 70% гидразина) соотв. 7870 м/с при 1.135 г/см^3. Давление детонации 16.9ГПа.
7) 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
3. Shepherd Levmore, Robert T. Schimmel. An evaluation of liquid explosives for foxhole digging. ARLCD-TR-78010. April 1978.
4. Патент US3523047.

5.13 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 хар-ки, 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^3 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.

Перхлоратные ВВ (шеддиты) были изобретены в Англии в 1897г, они использовались для снаряжения некоторых боеприпасов и взрывных работ до 2 мировой войны (В Японии под названием «карлиты» и позже). 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^3. Предельная плотность 1.33 г/см^3.
2) **Шеддит II** Перхлорат аммония -50%, нитрат натрия – 30% динитротолуол - 15%, касторовое масло – 5% скорость детонации 3361м/с при оптимальной плотности 1.04г/см^3. Предельная плотность 1.38 г/см^3.
3) **Аммоналматрит №98** Перхлорат аммония – 89%, горючее - 11% (состоит из 8% вазелина, 27% парафина, 65% канифоли). Применялся для пром. взрывных работ в СССР до 2 мир. войны. По бризантности превосходит тротил (16.3мм). Плотность снаряжения 1.17 г/см^3.

Менее слеживающиеся составы с парафином:

4) **Перраммон** - 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.
5) **«Бластин»** Перхлорат аммония -60%, нитрат натрия – 22% тринитротолуол - 11%, парафин -7%. С успехом использовался англичанами во время 1 мир войны.
6) 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).

7) **№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^3. Фугасность 440-470мл.

8) **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^3. Фугасность 390-440мл.
9) **AO 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/см3. 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

5.14 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. Содержание масла обычно составляет 1.5%. 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 3500-5000 м/с. В водонаполненном состоянии до 6300м/с. Фугасность 270-380мл. Плотность 0.8-0.95 г/см^3. Крит диаметр детонации 40-120мм. Для подрыва необходим вторичный детонатор. Бездымные пороха при необходимости могут быть использованы в качестве ВВ. Для придания способности детонировать в порох добавляют водный раствор аммиачной селитры или другой соли. Такая смесь способна детонировать от промежуточного детонатора и по мощности эквивалентна тротилу.

Смеси аммиачной селитры с гранипорами называют **граммопорами**. Они содержат аммиачную селитру, 10-30% бездымного пороха и 3.7-0.2% минерального масла. Скорость детонации 4800-5100 м/с. Теплота взрыва 4.03-4.34МДж/кг.

Смеси пироксилиновых порохов с 4% водного или водно-гликолевого раствора аммиачной селитры называют **нитропорами**. Скорость детонации 5100-5500 м/с, в водонаполненном состоянии 5800-6300м/с при плотности 1.25-1.3г/см^3. Теплота взрыва 3.3-3.7МДж/кг. Критический диаметр водонаполненного заряда при насыпной плотности 90-120мм. Объем продуктов взрыва 900-950л/кг.

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. 28 Некоторые характеристики промышленных ВВ.

Промышленное ВВ	Плотность г/см^3	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.

6.0 Пороха. Краткое описание

Пороха – это твердые смеси разл. соединений, способных устойчиво (без перехода в детонацию) гореть в широком интервале давлений (1 – 10000атм). 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 газовыделения П. формуют 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 газовыделения 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 называется дигрессивным и сопровождается уменьшением скорости газовыделения, горение с увеличением поверхности называется 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 температуры заряда. В ракетной камере с рабочим давлением ок. 100 атм. скорость горения П. обычно составляет ок. 2 - 50 мм/с, в ствольных системах с рабочим давлением 1000-10000 атм. 100-1000 мм/с. Время сгорания порохового заряда определяется не только скоростью горения, но и величиной наименьшего размера отдельного элемента, т.н. толщиной горящего свода, которая может колебаться от 0,1 мм для короткоствольных систем до нескольких десятков см 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^3/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 и отверждение заряда, например при нагревании. В этом отношении смесевые пороха более выгодны, чем нитроцеллюлозные, которые изготовляются, 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.

С 50-х годов 20В в США проводились активные исследования по применению **жидких метательных ВВ** (liquid propellants) вместо обычных порохов.

Теоретически эти смеси должны обеспечивать более высокую начальную скорость снарядов из-за образования при сгорании большого количества "легких" газов. К тому же жидкие пороха более дешевы по сравнению с обычными нитроцеллюлозными и обеспечивают пониженную уязвимость метательных систем.

Однако практическое применение этих порохов встретило многочисленные трудности в виде значительного усложнения метательных систем (орудий), в связи с чем интерес к жидким порохам начал ослабевать к концу 90-х годов.

Первыми такими "порохами" были водные растворы гидразина и нитрата гидразина, более поздние модификации строились почти исключительно на растворах нитрата гидроксиламмония с органическими солями. В качестве примера можно привести жидкое метательное ВВ LP1845, состоящее из 63.2% нитрата гидроксиламмония (HAN), 20.0% нитрата триэтаноламмония (TEAN) и 16.8% воды. Их применение предусматривало как распыление и сжигание в камере сгорания орудия, так и ампульное заряжание. В любом случае о принятия на вооружение таких систем ничего не известно и скорее всего эти исследования на данный момент носят чисто теоретический характер.

История развития порохов и твердых ракетных топлив

Когда и где появился черный порох никто точно сказать не может. Тем не менее, с полной уверенностью можно говорить, что появился он на Востоке, в Китае или Индии в средние века. Открыли его, по-видимому, случайно. Дело в том, что местность в некоторых районах Востока засушливая и в отдельных местах залежи селитры выходят на поверхность, где она и выкристаллизовывалась. Разведение костров в этих местах приводило к возникновению удивительных вспышек при контакте селитры с раскаленным углем. При смешивании заранее приготовленных селитры с углем и другим известным в тот момент горючим материалом – природной серой получалась смесь, которая будучи подожженной в закрытом объеме издавала оглушительный треск, а запрессованная в бамбуковую трубку – реактивный эффект при сгорании. Первоначально эта смесь использовалась для увеселительных зрелищ, а позже в «огненных стрелах» - прообразах современных ракет. К 11 веку китайцы уже использовали прообразы пороховых бомб и гранат, метаемых при помощи катапульт, а также прообразы первых отравляющих веществ, на основе природных соединений мышьяка и черного пороха, при сгорании которых выделялся ядовитый дым.

Рецепт пороха был завезен арабами в Европу незадолго до того, как английский монах Роджер Бэкон (Roger Bacon) заинтересовался этой смесью и в 1249г впервые дал подробное описание черному пороху. В 1280 г араб Хасан-аль-Раммах описал способ приготовления очищенной калийной селитры. Однако само огнестрельное оружие появилось значительно позднее. В 14 в. Германский монах Бертольд Шварц впервые описал прообраз современной пушки, представляющей собой железную трубу, стрелявшую каменными ядрами. Неизвестно было ли это изобретением самого

Шварца, или он просто усовершенствовал существующее устройство. Некоторые германские историки также приписывали ему и изобретение дымного пороха, что в корне неверно. По другим данным первая пушка была изобретена неизвестным германским монахом в 1313г, и в 1314г такие пушки уже применялись в битве при Баннокбурне (Bannockburn).

На Руси для артиллерийской стрельбы порох впервые применили в 1382г при обороне Москвы от войск хана Тахтамыша.

В конце 14 – начале 15 в производство калийной селитры обходилось достаточно дорого, что ограничивало применение пороха в боевых действиях. Следующая таблица демонстрирует эволюцию составов черного пороха в зависимости от времени. С удешевлением производства селитры ее количество в составе увеличивалось, в результате чего росла мощность и скорость горения пороха. Состав пороха 75/15/10 с 18 века стал основным вплоть до наших дней.

Табл. 29 Изменение состава черного пороха в % со временем:

Год	**1250**	**1350**	**1560**	**1647**	**1670**	**1742**	**1781**
Калийная селитра	40	67	50	67	71.5	75	75
Древесный уголь	30	22	33	22	14.5	12.5	15
Сера	30	11	17	11	14	12.5	10

В середине 15в. а Германии был разработан процесс гранулирования, что позволило получать более воспроизводимые характеристики пороха. В 16в. был открыт процесс флегматизации путем насыщения поверхности гранул графитом, что предотвратило разрушение гранул при выстреле.

До 17 века в Европе черный порох использовали исключительно для метания цельных металлических или каменных ядер, с 17 в. им начали начинять и полые ядра, снабженные замедлителем, так появились первые снаряды.

В России при Петре 1 в период 1689-1725г была проведена крупномасштабная реформа армии и флота. Было построено несколько крупных пороховых заводов, а производство пороха доведено до мирового уровня.

19 век ознаменовал собой бурное развитие химии, были сделаны революционные открытия и были получены новые взрывчатые вещества не применявшиеся ранее. В 1837г французский профессор Пеллуз нитрованием бумаги и хлопкового волокна азотной кислотой получил коллоксилин и пироксилин. Способность пироксилина сгорать без остатка была обнаружена проф. Шонбейном в 1845г.

В 1846г итальянский химик А. Собреро открыл очень чувствительное взрывчатое вещество – нитроглицерин.

В 1847г Французы попытались использовать пироксилин для замены дымного пороха, однако это окончилось внезапным взрывом, в связи с чем, работы с пироксилином были на время прекращены.

В 1862г Англичанин Абель предложил измельчать нитроцеллюлозу с целью извлечения из нее отработанной кислоты и чередовать извлечение с промывкой. Таким образом был получен вполне стабильный пироксилин. Он также усовершенствовал технологию прессования пироксилина в шашки, которые хоть и были непригодны для применения в качестве пороха, с успехом использовались в качестве ВВ на рудниках.

С 1860г были предприняты попытки заменить дымный порох частично желатинизированной нитроцеллюлозой, шоколадным и бурым, не содержащим серы порохом (1882г), который, впрочем, применялся до 1900г в снарядах к крупнокалиберным пушкам. Также в это время были рекомендованы пороха на основе нитрата калия и пикратов, однако производились они недолго.

В 1882г в Германии появился первый по-настоящему успешный бездымный порох на основе гранул нитроцеллюлозы, обработанных спиртоэфирным растворителем. Он нашел применение в спортивном оружии, однако высокая скорость горения не позволяла использовать его в армейском вооружении.

Наконец в 1884г П. Вьель изобрел первый полностью желатинизированный пироксилиновый порох. С 1886 по 1894 г его разновидности были внедрены во Франции во всех типах стрелкового оружия.

1888г Нобель изобрел первый нитроглицериновый бездымный порох, годом позже технология его производства была усовершенствована, таким образом был изготовлен первый баллистит.

В том же году под руководством Абеля был изобретен английский кордит, по сути ничем не отличающийся от баллистита и получивший свое названия лишь по патентным соображениям. В 1889г Нобель впервые предложил использовать дифениламин в качестве стабилизатора бездымного пороха.

В 1891г Менделеев, практически независимо от Вьеля разработал свой способ получения пироксилинового пороха, который назвал «пироколлодием». Этим порохом снаряжались патроны к трехлинейной винтовке – первому отечественному огнестрельному оружию на бездымном порохе.

1900 год - немцы начали использовать дифениламин в качестве стабилизатора бездымного пороха. До этого использовался лишь вазелин и амиловый спирт

В 1903г. в Германии в состав пороха начали вводить пламегасящие добавки – смесь вазелина с 1-2% соды, замененные к 1907г канифолью или мылом.

1906г в Германии были получены и предложены в качестве стабилизаторов централиты (сокращение от центральной лаборатории научных и технических разработок в Ньюбабельсберге).

1906г фирмой «WASAG» - Были запатентованы соли калия и орг. кислот в качестве пламегасителей.

В 1909г в Германии был впервые разработан способ получения баллиститного пороха без использования растворителей, применяющийся и поныне.

В 1934-35г - в Германии начал производиться ДЭГДН-овый порох Pulver "G".

В 1935г – в США была разработана технология сферических бездымных порохов.

1937г – в Германии появился дигликолевый порох с добавкой нитрогуанидина для уменьшения эрозии ствола «gudolpulver». Вскоре нитрогуанидин начали использовать в своих порохах США и Англия.

В 1940г в США появилось первое смесевое ракетное топливо Galcit. В фашистской Германии тоже проводились работы по изысканию смесевых ракетных составов, однако это было вызвано скорее дефицитом компонентов обычного бездымного пороха, продиктованное военным временем, нежели стремлением получить более эффективные составы.

Во время 2-ой мировой войны в целях повышения силы дигликолевых и тригликолевых порохов немцы начали добавлять в него кристаллическое ВВ – ТЭН. После войны для этих целей в пороха стали вводить вещества с большей энтальпией образования - гексоген и октоген.

В 1944г в США была разработана литьевая (пластизольная) технология изготовления бездымных порохов, в результате развития которой к середине 50-х годов 20в были разработаны эффективные ракетные топлива смешанного типа.

Вскоре после 2-ой мировой войны в США обнаружили, что добавки солей свинца способны уменьшать зависимость скорости горения от давления (образовывать плато горения).

С тех пор значительных изменений в составе бездымных порохов не происходило.

После 2-ой мировой войны в связи со стремительным развитием химии синтетических полимеров интенсивно развивалась химия смесевых ракетных топлив. В 50-х годах производились ракетные топлива на основе нитрата аммония и перхлората аммония и орг. связующего. Вскоре, в конце 50-х начале 60-х годов 20в. было обнаружено, что введение алюминия значительно повышает удельный импульс перхлоратных топлив и стабилизирует горение, а добавка нитраминов типа гексогена и октогена способствует понижению температуры горения топлив с алюминием при сохранении высокого удельного импульса. В 1971г в СССР был открыт новый окислитель, до 1991г не известный на Западе – динитрамид аммония. В Советском Союзе его начали применять в качестве частичной замены перхлората аммония в топливах для тактических ракет.

В США в 70-х годах начала приниматься концепция боеприпасов пониженной уязвимости, в результате развития которой появились специальные танковые пороха (LOVA propellants) на основе гексогена и органического связующего.

В дальнейшем (80-90-ые годы 20В) проводились интенсивные изыскания по внедрению в качестве горючих-связующих смесевых ракетных топлив энергоемких полимеров и пластификаторов, эта тенденция прослеживается и до сих пор.

Основные характеристики порохов и твердых ракетных топлив

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 – 90000-120000 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. С ростом разницы давлений в камере сгорания и окружающей средой удельный импульс увеличивается. В настоящее время удельный импульс может быть определен с хорошей точностью расчетным путем при помощи специальных компьютерных программ, базируясь только на составе и энтальпии образования компонентов. Однако, эти программы определяют удельный импульс исходя из предположений что компоненты топлива реагируют равномерно и при сгорании устанавливается термодинамическое равновесие, что в ряде случаев может не соблюдаться. Поэтому для подтверждения расчетных результатов всегда необходимы контрольные сжигания.

Также большое значение имеют другие характеристики: **теплота сгорания** [кДж/кг], **температура горения** [К], **удельный вес** [г/см^3], **граница аномального горения** [кг/см^2], **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°С. 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% потерь за счет теплопроводности ствола и снаряда, 3% механических потерь.

При сгорании твердого ракетного топлива развиваются **температуры** 2000-2500°С (для некоторых смесевых рецептур до 3500°С). 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 путем размещения тугоплавких вставок из графита. 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^3, для смесевых до 1.8г/см^3.

Граница аномального горения [кг/см^2] (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). На определенном интервале давлений эту зависимость можно практически устранить специальными добавками, что широко используется на практике.

6.1 Коллоидные (нитроцеллюлозные или бездымные) пороха и ракетные топлива.

Горючей основой для бездымных порохов является нитроцеллюлоза типа коллоксилина и пироксилина, 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 не взрывоопасной. В качестве таких растворителей широко используются динитродиэтиленгликоль 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 переохлаждаться 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 (триацетат глицерина) 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 подобные добавки не могут вводится в значительных количествах (более 20%) т.к. это увеличивает взрывоопасность и повышает уязвимость боеприпасов (стойкость к кумулятивной струе, прострелу пулей 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. Следует отметить, что теоретический удельный импульс обычных нитроцеллюлозных топлив с добавкой алюминия выше, чем у топлив с добавкой магния, однако из-за пониженной активности продуктов сгорания нитроцеллюлозных топлив алюминий воспламеняется с задержкой и сгорает не полностью, в результате чего практический импульс топлив с алюминием ниже. При использовании алюминий-магниевых сплавов задержка воспламенения устраняется.

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 возможно самовоспламенение при хранении.

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 , N-нитрозодифениламин, 2-нитродифениламин, этилфенилуретан и др. централиты, акардиты и некоторые другие вещества. В порохах, содержащих нитроглицерин дифениламин из-за высокой основности не применяется, т.к. это ведет к образованию смолообразных продуктов разложения пороха. В новых рецептурах используются трифениламин и некоторые производные фенолов (например три- и ди-трет-бутилфенолы). Следует отметить, что централиты также играют роль дополнительного растворителя, т.к. способны желатинизировать нитроцеллюлозу. Во время 2-ой мировой войны в связи с дефицитом обычных стабилизаторов, их иногда заменяли вазелином. В условиях военного времени это было обоснованной мерой т.к. пороха не подлежали продолжительному хранению.

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 сополимеризовываться 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, диизоцианаты и некоторые другие добавки, способные образовывать химические связи с остаточными -ОН группами в нитроцеллюлозе.

Технологические добавки:

Свойства пороховой массы с точки зрения технологии изготовления зарядов, например изготовляемых 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. Добавка металлов и окислителей, в свою очередь, уменьшает «плато горения» вплоть до исчезновения этого эффекта. Соединения свинца также вводят в пороха, предназначенные для использования в артиллерийских системах. В этом случае они играют роль добавки препятствующей омеднению ствола. Дело в том, что в результате движения снаряда по стволу, на внутренней поверхности ствола отлагается медь, содержащаяся в направляющих поясках снарядов и негативным образом влияющая на срок службы стволов. Соединения свинца образуют с этой медью хрупкие сплавы, которые удаляются при выстреле.

* - Смеси на основе нитроцеллюлозы с этими компонентами называют порохами смешанного типа или смесевыми порохами на двухосновном связующем – см. далее.

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 оксидов металлов – оксиды алюминия, магния, титана, порошки металлов, карбид циркония и т. д.

Пламегасители

Для ослабления дульного пламени или ослабления свечения за соплом ракетного двигателя (важно для авиационных ракет) вводят пламегасители. Эффект пламегашения объясняется обрывом цепных реакций окисления. Для этих целей как правило применяют соединения калия (гексанитрокобальтат, сульфат, нитрат калия, оксамид, фтороборат калия, железоаммонийфосфат, криолит и др.) Добавки нитраминов типа гексогена и октогена также способствуют пламегашению.

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 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, Динитротолуол Диэтиленгликольдинитрат, Триэтиленгликольдинитрат, Пропандиолдинитрат, Триметилолэтантринитрат,
Дополнительный пластификатор	0-10%	0-10%	Диэтилфталат, Диметилфталат, Диоктилфталат, Триацетин, Дибутилфталат
Стабилизатор хранения и антиоксидант	1-5%	1-9%	Дифениламин и его нитро- и нитрозопроизводные, Этилцентралит, Диэтилбифенил
Катализатор или антиомеднитель	0-3%	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%	0-25%	Октоген, гексоген, дазин, нитрогуанидин (Только в ствольных системах)

Классификация коллоидных порохов очень разнообразна и носит взаимно пересекающийся характер. Наиболее распространены следующие классификации:

1. По виду используемого растворителя различают пороха (английская классификация):
   - **пироксилиновые**
   - **баллиститные**
   - **кордитные**

2. По количеству основных компонентов (американская классификация) различают пороха:
   - **одноосновные**
   - **двухосновные**
   - **трехосновные**.

3. По назначению различают пороха:
   - **пороха для ручного стрелкового оружия**
   - **артиллерийские пороха пироксилиновые**
   - **артиллерийские пороха баллиститные**
   - **артиллерийские пороха нитрогуанидиновые**
   - **коллоидные ракетные топлива среднего энергетического уровня.**
   - **низкотемпературные топлива и медленногорящие топлива**
   - **беспламенные топлива**
   - **топлива с уменьшенной зависимостью скорости горения от давления**
   - **топлива с повышенными энергетическими характеристиками**

1. Английская классификация
   - **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. Разновидностью пироксилиновых порохов являются т.н. вискозные пороха, где нитроцеллюлозу получают нитрованием вискозной нити. Вискозные пороха имеют значение в период войны, т.к. в цикле его производства участвует оборудование текстильных предприятий. В состав вискозных порохов в качестве стабилизатора вводят ацетанилид. Пироксилиновые пороха применяют 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.
   - **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-эррозионным действием на ствол оружия, что является их недостатком.

2. Американская классификация
   - **Одноосновные пороха** – бездымные пороха, имеющие в своем составе нитроцеллюлозу (пироксилин) в качестве основного компонента. По сути тоже самое, что и **пироксилиновые пороха**.
   - **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 и обычные **кордиты** и **баллиститы**.
   - **Трехосновные пороха** – бездымные пороха, в качестве трех основных компонентов содержащие нитроцеллюлозу типа пироксилина или коллоксилина, нелетучий растворитель (гл. обр. нитроглицерин) и нитрогуанидин, устраняющий вспышку при выстреле и понижающий разгарно-эррозионное действие пороха на ствол орудия. Пороха, содержащие нитрогуанидин, обладают повышенной дымностью. По сути тоже самое, что **кордиты и баллиститы с добавкой ВВ.**

3. Классификация по назначению
   - **Пороха для ручного стрелкового оружия и артиллерии малого калибра**
     Пороха для ручного 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. Являются, как правило, одноосновными (пироксилиновыми) порохами.
     Гранулы порохов для стрелкового оружия изготавливают резкой пороховой ленты, либо эмульсионным способом.
     При изготовлении эмульсионным способом получают т.н. сферический порох, имеющий сферическую или эллипсоидную форму. Сферический порох 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.
     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.
     Например в 5.56мм патронах для винтовок М16 используется навеска из 1.65г пироксилинового пороха WC 844, состоящего 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.

   - **артиллерийские пороха пироксилиновые**
     По составу ничем не отличаются от порохов для ручного стрелкового оружия. Однако при изготовлении пороховых элементов после смешения компонентов и их пластификации полученную массу формуют в изделия с небольшой толщиной горящего свода (до 20 мм), из которых затем удаляют растворитель. Конечные пороховые элементы обычно имеют форму длинного прутка или «макарон», а также гранул цилиндрической формы.

Табл. 31 артилерийские пороха пироксилиновые.

	M1	M6	M10	IMR	EC-NACO	FNH	B19T98	LB19T82	B7T98	A5020
Пироксилин (13.15%N)	85	87	98	100	91.4	84	95	85.3	95.5	92.1
Этилцентралит					3.8					1.3
Осн. карбонат свинца					1.0					
Остаточный раств-ль					3.8		2.5	1.5	2.0	1.7
Калия сульфат	1		1	1			0.5	1.2	0.5	
Дифениламин	1	1	1	0.7		1	1	1	1	0.8
Динитротолуол	10	10		8 *		10		7.5		
Дибутилфталат	5	3				5		3.0		3.0
Остаточн. вода							1.0	0.5	1	1.1
Теплота взрыва кДж/кг	3140	3182	3936	3601	-	-	-	-	-	-
Температура горения К	2435	2580	3040	2835	-	-	-	-	-	-
Сила Дж/г	911	956	1031	1007	-	-	-	-	-	-

* - покрытие.
Пороха с индексом «М» были разработаны в США в период с 1941г (М1), до 1972 (М31).

   - **артиллерийские пороха баллиститные и кордитные**
     Используются в ствольной артиллерии в качестве метательных зарядов. Обычно содержат 40.9 – 62.0% нитроцеллюлозы, 25.0-35.0% нелетучего растворителя (нитроглицерин, динитродиэтиленгликоль), 0-15% доп. пластификатора и 3.2-5.0% добавок.

Табл. 32 Американские и английские артиллерийские пороха.

	M2	**M5**	**M8**	**M9**	**M21**	**M26**	**N5**	**JA2***	**WM**	Англ.
Пироксилин (13.15%N)	77.45	81.95	52.15	57.8	53.0	67.5	50.0	59.5	65.0	60.0
Нитроглицерин	19.5	15.0	43.0	40.0	31.0	25.0	34.9	14.9	29.5	38.0
ДЭГДН								24.8		
Диэтилфталат			3.00				10.5			
Триацетин					11.0					
2-Нитродифениламин							2.00			
Этилцентралит	0.6	0.6	0.6	0.7	2.00	6.0		0.7	2.0	0.5
Графит	0.3	0.3						0.05		
Калия и бария нитрат	2.15	2.15	1.25	1.5		1.5				1.5
MgO								0.05		
Соли свинца					3.0		2.40			
Сажа				0.1	0.03					0.15
Воск							0.20			
Вазелин									3.5	
Теплота взрыва кДж/кг	4522	4354	5192	5422	-	4082	-	4700	4250	5230
Температура горения К	3370	3290	3760	3800	-	3130	-	3390	3220	-
Сила Дж/г	1121	1091	1181	1142	-	1082	-	1140	-	-

* - Стандартный американский порох для танковых снарядов, разработан во второй половине 70-х годов 20В.

Табл. 33 Характеристики некоторых артиллерийских порохов отечественного производства.

	НТД-2	**НТД-3**	**ДГ-3**	**ДГ-4**	**АПЦ-235П**	**НДТГО**
Коллоксилин	56	56	62	62	34.1	20.9
Пироксилин						20.9
Нитроглицерин	25	26.5			33.7	18
Доп. нелет. р-тель			33	34.5		17
Динитротолуол	9	9				
Дибутилфталат	6	4.5				
Тетранитрозотетразадекалин (Ц-2)					27.0	
Октоген						20
Добавки	4	4	5	3.2	5.2	4.1
Плотность г/см^3	1.54	1.53	1.54	1.55	1.62	1.62
Сила Кгм/кг	96100	97600	98700	102500	112200	118700
Теплота сгор. КДж/кг	2970	3200	3430	4580		4060
Температура К	2474	2526	2500	2668	3060	3400

Кроме классических растворителей типа нитроглицерина и фталатов в артиллерийских порохах применяются более экзотические труднолетучие растворители, например:
Двухосновной порох **SGP-20**: Пироксилин (12%N) – 46%, метриол тринитрат – 38.5%, ТЭГДН – 3.0%, дибутилфталат – 8.1%, этилцентралит – 2.0%, основной карбонат свинца – 1.0%, сульфат калия – 1.3%, воск – 0.1%, остаточная влага – 0.5% макс.
Экспериментальный состав **PRD22:** Коллоксилин — 31.1%, нитроглицерин — 12.6%, гексоген – 34.1%, метилнитратоэтилнитрамин – 12.6%, этилнитратоэтилнитрамин – 8.9%, добавки — 0.7%. Сила пороха 1250Дж/г, теплота сгорания — 4880КДж/кг, температура горения - 3550К.
В 120мм снарядах для танков M1 Абрамс также испытан эффективный бездымный порох состава: Нитроцеллюлоза - 66%, нитроглицерин – 16%, поливинилнитрат – 16%, 2-нитродифенил - 1%, добавки – 1%.

- **артиллерийские пороха нитрогуанидиновые**
  Представляют собой тоже самое, что и трехосновные пороха. Содержат нитроцеллюлозу, пластифицированную труднолетучим растворителем и нитрогуанидин, вводимый для

снижения разгарно-эррозионного действия продуктов сгорания пороха. Используются в США, Англии и Германии.

Табл. 34 Американские и английские нитрогуанидиновые пороха.

	M15	**M16**	**M17**	**M30**	**M31**	**N**	**NF**	**NQ**	**NQF**
Нитрогуанидин	54.7		54.70	47.7	54.70	55	55	55	55
Нитроцеллюлоза	20.00	55.50	22.00	28.0	20.00	18.7	16.5	20.8	21
Нитроглицерин	19.00	27.50	21.50	22.5	19.00	19.0	21	20.6	21
Этилцентралит	6.00	4.00	1.50	1.50		7.3	7.5	3.6	3
Сульфат калия		1.50							
Криолит	0.30		0.30	0.3	0.30				
Дибутилфталат					4.50				
2-Нитродифениламин					1.50				
Динитротолуол		10.50							
Сажа		0.50							
Стеарат свинца		0.50							
Теплота взрыва кДж/кг	3350	-	4019	4082	3370	3160	3160	3680	3680
Температура горения К	2555	-	2975	3000	2600	2425	2425	2795	2795
Сила Дж/г	980	-	1088	1065	1000	-	-	-	-

- **Коллоидные ракетные 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_2 –0.9%.
4. **R – 61** Нитроклетчатка –61.5% (13.25%N), динитродиэтиленгликоль –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:

1. **НМ-2** Нитроклетчатка –53.5% (12.2%N), нитроглицерин –27.0%, динитротолуол – 15.0%, MgO-2.0%, вазелин -2.0%, остаточная влага -0.5%.
2. **НМФ-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%.
3. **РСИ-12К** Нитроклетчатка –55.5% (12.2%N), нитроглицерин –27.0%, динитротолуол – 11.0%, этилцентралит - 3.0%, **PbO**-1.0%, мел – 1.0%, вазелин -1.0%, остаточная влага -0.5%.
4. **НБ** Нитроклетчатка –56.2% (12.2%N), нитроглицерин –40.0%, этилцентралит - 1.0%, вазелин -0.3%, остаточная влага -0.5%.
5. 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.
6. Нитроклетчатка –54.6% (13.25%N), нитроглицерин –35.4%, этилцентралит -0.9%, перхлорат калия -7.8%, графит -0.02%, карболак-1 (упрочнитель) -1.2%, остаточная влага – 0.08%. Модифицированный состав **M-7** для использования в противотанковых ракетах «**TOW**». Скорость горения 0.6 дюймов/сек при 70атм.

7. Немецкий ракетный порох **NK700**: Нитроцеллюлоза: 58.5%, нитроглицерин — 40.0%, дифениламин — 1%, этилцентралит — 0.5%, стеарат свинца — 1.5%.
8. Немецкий ракетный порох **DBE-40**: Нитроцеллюлоза (12.6%N) — 47.5%, нитроглицерин — 39.8%, диэтилфталат — 10.8%, 2-нитродифениламин — 1.9%. Теплота сгорания 3560кДж/кг.

Табл. 35 Некоторые характеристики коллоидных ТРТ **среднего энергетического уровня**.

Марка	Плотн. г/см^3	Теплота сгор. КДж/кг	Темпер. горения К	Сила Кгм/кг	Уд. Ед. Импульс сек.
JPN	1.61	5150	3160	103400	230
HES4016	-	5270	3220	-	-
R – 61	1.62	-	-	-	240
SC	-	4000	2535	90700	190
H	1.60	3700	2310	86900	220
M-7	1.62	5200	3210	104000	220,231 (100:1)
НМ-2	1.57	-	2320	-	218(100:1)
НМФ-2	1.58	-	2380	-	220(100:1)
РСИ-12К	1.58	-	2280	-	217(100:1)
НБ	1.6	-	2700	-	231(100:1)

- **Низкотемпературные и медленногорящие топлива –** Обладают пониженными 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 и различных газогенераторов.
  Обычно содержат 43.0 – 57.0% нитроцеллюлозы, 17.3 - 33.0% нелетучего растворителя (нитроглицерин, динитродиэтиленгликоль), 2.1 - 20.7% дополнительного пластификатора, 0 - 13.0% ингибитора горения, 0 - 20% гексогена или октогена и до 5 – 11.2% разл. добавок.

Табл. 36 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^3	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, калий виннокислый кислый, нитрат, сульфат, сорбат, барбитурат, криолит и т.д.

Беспламенные ракетные топлива обычно содержат 55.0 – 56.0% нитроцеллюлозы, 24.5 - 28.6% нелетучего растворителя (нитроглицерин, динитродиэтиленгликоль), 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. 37 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^3	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 простейшие 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, динитродиэтиленгликоль), 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. 38 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 гидрооксид свинца	2.0	3.5	2.0		
Др. добавки	3.5	6.55	4.7	0.15	1.78
Плотность г/см^3	1.60		1.63		
Теплота сгор. КДж/кг	3600		3565		
Температура К	2230	2620	2105		
Уд. импульс сек Pk/P = 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 (повышения 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, динитродиэтиленгликоль), 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. 39 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
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 Pk/P = 40:1	221			

* - 3.0% динитразапентан

** - 19.0% дазин (см 4.9)

***- в качестве стабилизатора содержит 0.3% 2-нитродифениламин и 0.68% p-нитро-N-метиланилин, в качестве доп. связующего содержит 3.21% поликапролактона, сшитого диизоцианатом.

Технология производства пироксилиновых порохов (пироксилиновый и кордитный порох для мало- и крупнокалиберного оружия с толщиной горящего свода менее 13мм) включает в себя:

1. Обезвоживание смесевого 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 мелкозерненых порохов.
8. Мешка и укупорка.

Сферические пороха, предназначенные для использования в малокалиберном оружии (патроны к ручному огнестрельному оружию и снаряды 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, изготовленной по технологии пироксилиновых порохов с добавками.
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°С 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, Cl-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 (находят применение в танковых боеприпасах, снарядах к гаубицам и в безгильзовых патронах) используются составы на основе НЦ и полимерных волокон. Необходимость в таких сгорающих гильзах продиктована дорогивизной и большой массой гильз, изготовленных из цветных металлов, что особенно заметно в боеприпасах крупного калибра. Известны следующие составы:

1) НЦ (12.6%N) - 55%, крафт-волокна – 9%, волокна акрилового полимера – 25%, поливинилацетатная смола - 10%, дифениламин -1%. Прочность на разрыв 24МПа, температура пламени 1619К.
2) В снарядах M829 APFSDS в качестве материала гильз используется масса, состоящая из: 57.2% НЦ (13.4%N), 31% крафт волокна, 11% - полиуретан, 0.8% - акардит II (N-метил-N,N'-дифенилмочевина — стабилизатор).

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 – 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. 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. Michael Niehaus. Compounding of Glycidyl Azide Polymer with Nitrocellulose and its Influence on the Properties of Propellants Propellants, Explosives, Pyrotechnics 25, 236-240 (2000)
8. 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.
9. Naminosuke Kubota. Propellants and Explosives. Thermochemical aspects of combustion. Wiley-VCH. GmbH, 2002.
10. George P. Sutton, Oscar Biblarz. Rocket propulsion elements. 7th edition. Wiley 2001
11. В.И. Цуцуран, Н.В. Петрухин, С.А. Гусев. Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив. М. МО РФ. 1999.
12. Патенты: US5652409, RU2121470, US4521261, US3951704, US6607617, US4416712, RU2090545, US6241833, US3943209, US4002514, US5254186, US5385619, US6042663, RU2185356, RU2169722, RU2203872, RU2191765, RU2167137, US3951706, RU2090544, US5520756, RU2175957, RU2280634

6.2 Смесевые пороха

6.2.1 Смесевые твердые ракетные топлива

Смесевые пороха (твердые ракетные топлива) – гетерогенные композиции, состоящие как правило из **неорганического окислителя**: **NH_4ClO_4** (ПХА), **NH_4NO_3** и др., **горючего – связующего** (полибутадиеновые, 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.

Важнейшей особенностью смесевых ракетных топлив является то, что заряды из этих порохов могут быть получены методом отливки, причем состав может заливаться непосредственно в камеру двигателя. Это позволяет изготовлять из смесевого топлива 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 топлив 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 смесевого пороха 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 бронировки 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 топливе 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 ракетных топлив 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 смесевого типа превосходят бездымные пороха и в некоторых случаях даже штатные взрывчатые вещества; в силу этого они взрывоопасны. Нормальное горение этих порохов в определенных условиях 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_4ClO_4 (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_4NO_3) 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 используется в двигателях с продолжительным временем работы и в газогенераторах.

В последние десятилетия находят все большее применение ТРТ на основе динитрамида аммония $NH_4N(NO_2)_2$ 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, гидрида 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 последние годы разработаны весьма эффективные промышленные методы.

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 применения в массовых изделиях 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, порошки бериллия слишком дороги и чрезвычайно токсичны, 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 полиборогидриды. Топлива на гидридах обладают пониженной плотностью и по объемной эффективности аналогичны обычным смесевым топливам. Сообщается о намерениях некоторых стран строить промышленные производства гидрида алюминия, предназначенного для использования в твердых ракетных топливах.

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%) в составы на инертном горючем-связующем не приводит к заметному увеличению уд. импульса и увеличивает опасность перехода горения в детонацию. При использовании энергоемких горючих-связующих, количество нитрамина может быть увеличено до 40%.

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 –NH-(C=O)-O-. Диизоцианат берется с недостатком от теории, в результате чего получается хорошо хранящийся и смешивающуюся с твердыми компонентами топлива 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. 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 – HTPE, HTPS, 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 -(C=O)-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 0.92г/см^3.
  На практике применяются следующие полибутадиены:
  PBAA (ПБАК) – сополимер полибутадиена с акриловой кислотой, PBAN (ПБАН) – сополимер полибутадиена с акрилонитрилом, HTPB (ПБКГГ) – полибутадиен с концевыми гидроксильными группами. Сшивается диизоцианатами или эпоксидной смолой, подобно полиуретанам, CTPB (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 термореактивные полимеры, содержащие в молекулах концевые функциональные группы –CH-(-O-)-CH2. 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 $\mathbf{C_{55.3}H_{58.1}O_{17.4}}$) и смола на основе резорцина ($\mathbf{C_{49.2}H_{47}O_{22.6}}$). Растворяются в ацетоне. По энергетической эффективности соответствуют полиуретановым топливам.

- Кроме сшивающихся полимерных композиций, в Великобритании 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 дибутилсебацинатом. Такие топлива очень просты в изготовлении и дешевы. Их технология включает смешение компонентов при 70°С, вакуумирование смеси и экструзию непосредственно в двигатель. Эти топлива обладают худшими механическими свойствами чем топлива на сшитых 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 введение в горючее-связующее нитрогрупп или азидогрупп (с целью повышения энтальпии образования) облегчается решение задачи обеспечения энергетически оптимального соотношения компонентов топлива, этим также удается повысить общее энергосодержание топлива и снизить уязвимость ракетного двигателя. 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, обеспечивающее требуемые механических свойства, а также устойчивости при хранении и стоимости. Поэтому обычно приходили к некоторому компромиссу используя обычное, как правило полиэфирное или полиуретановое связующее, но с применением энергоемкого пластификатора типа нитроглицерина. Тем не менее известно, что в ракетах «Polaris» для получения энергоемкого связующего используется 3-нитраза-1,5-пентан-диизоцианат.
  На практике получили некоторое распространение в основном 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, BAMO), термопластичный сополимер азидометилметилоксетана и бис-азидометилоксетана (AMMO/BAMO) с низкой температурой стеклования, полимеры глицидилазида (GAP), глицидилнитрата (PGN, Poly-GLYN), сополимера 2-метил-5-винилтетразола с 2% метакриловой кислоты ($\mathbf{C_4N_4H_4}$, ПВМТ, теплота образования 1255 кДж/кг, плотность 1.28 г/см^3), поливинилметоксидиазен-N-оксида ($\mathbf{C_3H_6N_2O_2}$, ПВМОДАО, теплота образования -46кДж/кг, плотность 1.31 г/см^3). 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 отечественных смесевых топливах для крупных ракет), 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). А также азиридины: Трис-(1-(2-Метил)азиридинил)фосфин оксид – MAPO, BITA, BISA, TEAT Для регулировки процесса отверждения используют катализаторы и ингибиторы отверждения.

Упрочняющие агенты (bonding agents)

Вещества, обеспечивающие адгезию кристаллического наполнителя к связующему. Эти добавки вводятся в процессе приготовления топлива, в процессе чего происходит их сополимеризация со связующим и отвердителем, другие же, химически активные группы упрочняющего агента образуют комплексные химические связи с поверхностью кристаллических наполнителей. Необходимость внесения подобных добавок продиктована тем фактом, что без подобных добавок при хранении или температурной деформации топлив происходит отслаивание частиц окислителя от полимерной матрицы, что сопровождается значительным снижением прочности топливного заряда и ухудшением ряда параметров. К тому же, эти добавки позволяют использовать прочностные свойства наполнителей, в результате значительно повышаются прочностные характеристики всего заряда топлива. В качестве упрочняющих агентов используют сложные соединения с азиридиновыми группами, производные триэтаноламина и т.д.

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 другие 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 происходит разбавление топлива инертными добавками.

Более эффективны жидкие катализаторы - производные ферроцена, способные растворяться в горючем-связующем (Диэтилферроцен, дибутилферроцен) – они могут вводится в топливо в кол-ве до 5% и играть роль пластификаторов, однако нанометрические порошки оксида железа по каталитической активности превосходят ферроцен.

Наиболее 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, вводимые в состав в количестве до 1%.

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 топлив:

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 гидроксилильными или карбоксильными концевыми группами (HTPB, CTPB), Сополимер полибутадиена с акрилонитрилом и акриловой кислотой (PBAN), Сополимер полибутадиена с акриловой кислотой (PBAA)
Горючее-связующее полиэфирного типа	0-15%	Полиэтиленгликоль (PEG), Полиуретан (PU) Поликапролактон-полиол (PCP), Полигликольадипинат (PGA), Полипропиленгликоль (PPG, HTPE),
Сшивающие агенты, агенты, образующие поперечные связи в полимерах	0.2-3.5%	Изофорон диизоцианат (IPDI), Толуилен-2,4-диизоцианат (TDI), Гексаметилендиизоцианат (HMDI), Димерилдиизоцианат (DDI), эпоксидные смолы Триметилолпропан (TMP), Тримезоил-(2-этил)-азиридин (BITA), Трис-((метил)азиридинил)фосфин оксид (MAPO)
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	0-70%	Октоген, Гексоген, Пикрат аммония
Пластификаторы	0-7%	Диоктилфталат (DOP), Диоктиладипинат(DOA), Диоктилсебацинат (DOS), Диметилфталат (DMP), Изодецилпеларгонат (IDP)
Энергоемкие пластификаторы	0-14%	Глицидилазидный преполимер (GAP), Нитроглицерин (NG), Диэтиленгликольдинитрат (DEGDN), Бутантриолтринитрат(BTTN), Триэтиленгликольдинитрат (TEGDN), Триметилолэтан тринитрат (TMETN)
Энергоемкие связующие	0-15%	Глицидилазидный полимер (GAP), Полиглицидилнитратный полимер (PGN), BAMO/AMMO сополимер, BAMO/NIMMO сополимер.
Упрочнители	0.1-1%	МТ-4 (конденсат MAPO -тартаровой и адипиновой кислоты), HX-752 (Бис-изофталь-метил-азиридин)
Стабилизаторы и антиокислители	0.5-1%	Дифениламин, Фенилнафтиламин, N-метил-р-нитроанилин, Динитродифениламин.
Технологические добавки	0.5-1%	Лецитин, Лаурилсульфат натрия

Составы некоторых смесевых ТРТ использовавшихся в 60х годах и позже:

1) **NH_4NO_3** – 80%, орг. связующее (полибутадиеновый каучук) –10%, спец. добавки (катализаторы (соед. хрома), вулканизаторы, пластификаторы) –10% (состав для твердотопливных управляемых мишеней)
2) **$KClO_4$** – 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) **NH_4ClO_4** –74%, орг. связующее (полиуретановый каучук пластифицированный дибутилсебацинатом) –10%, алюминий –15%, спец. добавки: катализаторы (окись железа) – 1%. (топливо для второй ступени ракеты «Минитмен»)
5) **NH_4ClO_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 - МАРО)-0.31%, Катализатор (хромит меди)-1%
6) **NH_4ClO_4** –68%, орг. связующее (НТРВ - полибутадиеновый каучук с концевыми гидроксильными группами) –7.82%, алюминий –18%, пластификатор (диоктилазелат) -4.48%, сшивающий агент (толуилендиизоцианат) - 0.46%, триэтаноламин – 0.38%, стабилизатор (сим-ди-бета-нафтил-Р-фенилендиамин) - 0.2% Катализатор (окись железа)-1%
7) **NH_4ClO_4** –68%, орг. связующее (РВАА- 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) **NH_4ClO_4** –68.2%, орг. связующее (PBAN- сополимер бутадиена с акриловой кислотой и акрилонитрилом) – 10.886%, алюминий –15%, эпоксидный сшивающий агент - 5.914%.
9) **NH_4ClO_4** – 42%, пикрат аммония – 38%, полиизобутилен + пластификатор - 12%, алюминий - 5%, оксамид -2%, лецитин – 1%. Английское термопластичное топливо RD-2427.
10) **NH_4ClO_4** – 57%, пикрат аммония – 30%, полиизобутилен + пластификатор - 12%, лецитин – 1%. Английское термопластичное топливо RD-2425.
11) **NH_4ClO_4** – 74%, полиизобутилен + пластификатор - 10%, лецитин – 1%, алюминий — 14%, хромат меди - 1%. Английское термопластичное топливо RD-2428.
12) **NH_4ClO_4** – 66%, пикрат аммония – 20%, полиизобутилен + пластификатор - 11%, лецитин – 1%, хромат меди — 1%, двуокись титана - 1%. Английское термопластичное топливо RD-2409.
13) **NH_4ClO_4** –69%, орг. связующее (НТРВ R45M - полибутадиеновый каучук с концевыми гидроксильными группами) –9.03%, алюминий –19%, пластификатор (диоктилсебацинат) -2.0%, сшивающий агент (димерилдиизоцианат+ изофорондиизоцианат) - 0.77%, 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол)- 0.09%, эпоксидная смола DER-332 – 0.06%, тетраэтилтетрамин -0.04%, трифенилвисмут – 0.01%. Топливо для модернизированной ракеты-носителя «Titan IV».
14) **NH_4ClO_4** –73%, орг. связующее (СТРВ - полибутадиеновый каучук с концевыми карбоксильными группами) –8.56%, алюминий –15%, пластификатор (полибутен) -3.00%, сшивающий агент -0.44%. Топливо ANB-3066 для второй ступени ракеты «Минитмен-II»
15) **NH_4ClO_4** –65.37%, полипропиленгликоль-8.65%, TMG – 4.36%, Тримезоил-(2-этил)-азиридин – 0.21%, сажа -0.2%, 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол)- 0.12%, изодецилпеларгонат – 0.27%, силиконовое масло – 0.01%, диоктилсебацинат -1.73%, алюминий – 17%, железа ацетилацетонат – 0.04%, толуилендиизоцианат – 2.05%. Полиуретановое топливо ANB-2464 для HG Mod II
16) **JPL – X350. NH_4ClO_4** – 77.8%, диоктилазелат -11.0%, гексантриол -6.6%, 2,4-толуилендиизоцианат – 1.6%, полипропиленгликоль – 1.5%, хромит меди - 1.1%, пр. добавки – 0.4%. Скорость горения 0.2-0.3 дюймов/сек. Бездымное газогенерирующее топливо.
17) **NH_4NO_3** – 76.0%, динитротолуол-7.8%, динитродифениловый эфир – 7.8%, ПВХ- 5.2%, аммония дихромат – 2%, Берлинская лазурь – 1%, пр. добавки – 0.2% Скорость горения 0.2-0.25 дюймов/сек при 70атм. Бездымное газогенерирующее топливо для использования в противокорабельных ракетах.
18) ПЭКА-18 ПХА-53.5%, алюминий – 18%, гексоген – 15%, каучук СКД-СТР –11.5%, добавки – 2%. Удельный импульс 247 сек, плотность 1.78г/см^3.
19) ПЭКА-54 ПХА-36.2%, алюминий – 17%, гексоген – 35.5%, каучук СКД-СТР –9.2%, добавки – 2.1%. Удельный импульс 245 сек, плотность 1.8г/см^3.

Табл. 42 Некоторые характеристики смесевых ТРТ.

№	Плотность г/см^3	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:

1) Состав с улучшенными деформационными характеристиками в области отрицательных температур (до -70°С): **NH_4ClO_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%
2) **NH_4ClO_4** –58.9%, связующее: поливинилхлорид –8.62%, пластификатор: диоктиладипинат -10.79%, алюминий –21.1%, спец. добавки (стабилизатор и ПАВ) –0.59%. Скорость горения при 70 атм 1.02см/сек. Термопластичное пластизольное топливо.
3) **NH_4ClO_4** –69.6%, связующее: сополимер бутадиена, акрилонитрила и акриловой кислоты (PBAN) + эпоксидный сшивающий агент –14%, алюминий –16%, спец. добавки (катализатор **Fe_2O_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^3.
4) **NH_4NO_3** – 59%, **NH_4ClO_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^3.
5) **NH_4ClO_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^3. Топливо для авиационных ракет малой дальности.
6) **NH_4ClO_4** –46%, октоген -25%, связующее: маслонаполненный дивинильный каучук + хиноловый сшивающий агент ЭХ-1 – 8.5%, алюминий – 20%, спец. добавки (катализатор - ферроцен) –0.5%. Топливо **«ОПАЛ»** для отечественных баллистических ракет.
7) **NH_4ClO_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».
8) Топливо IH-AC3: **NH_4ClO_4** – 84.0%, Полиэфир Hy Temp 4404 - 7.92%, диоктил адипинат – 5.00%, агент, улучшающий адгезию связующего к наполнителю (HX-752) – 0.32%, изофорон диизоцианат -0.26%, графит – 0.5%, карбид циркония – 0.5%, окись железа – 1.5%.

Смесевые топлива с использованием энергоемких связующих компонентов:

1) BAMO/AMMO –термопластичный эластомер на основе бис-(азидометил)-оксетана и азидометил-(метил)-оксетана - 20%. **NH_4ClO_4** – 63.37%, алюминий – 14.63. регулятор скорости горения – двуокись титана – 2.0%. Расчетный ед. импульс 260 сек. Плотность 1.84 г/см^3. Топливо обеспечивает возможность легкой переработки и обратной утилизации топлива на компоненты.
2) **NH_4ClO_4** –60%, связующее: HTPB + 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^3.
3) **NH_4NO_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^3.
4) **NH_4ClO_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^3. Топливо для зенитных ракет.
5) **NH_4ClO_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^3.
6) **NH_4NO_3** – 41%, октоген - 12%, связующее: полиглицидилнитрат + сшивающий агент + стабилизатор + катализатор сшивки - 25%, алюминий –22%, Расчетный удельный импульс 264 сек. Плотность 1.76 г/см^3.

7) 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.
8) **NH_4ClO_4** – 55%, алюминий - 20%, связующее: полиэтиленгликоль + триметилолпропан + толуилендиизоцианат – 12.5%, BNDPA/F – 12.5% Топливо, используемое в одной из ступеней ракеты «Polaris».
9) Аммония динитрамид – 59%, полиглицидилнитрат - 24.4%, алюминий – 13%, сшивающий агент + стабилизатор – 3.6%. Расчетный удельный импульс в вакууме при 70атм. 293.5сек. Плотность 1.737 г/см^3. 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 снаряжения 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 **$-NF_2$**. Эти пластификаторы также способствуют снижению излучения от факела истекающих из сопла продуктов сгорания ТРТ.

Бездымные смесевые ракетные топлива:

1) 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 к-ты)- 4.63%, спец. структурирующие добавки и стабилизаторы – 1.44%, сажа – 0.48%. Плотность – 1.56 г/см^3, Ед. импульс – ок. 250 сек. Температура горения 2910 К.
2) Октоген – 50%, сополимер акрилата пентаэритриттринитрата и акриловой кислоты – 18.5%, триэтиленгликольдинитрат – 9.3%, триметилолпропантринитрат – 18.6%, сшивающий агент – 2.4%, катализатор сшивки - железа ацетилацетонат 0.2%, свинцовый сурик – 1%.
3) 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.
4) Октоген – 65.5%, полибутадиеннитрильный или полиуретановый каучук – 5.25%, нитроизобутилтринитратглицерин – 25.55%, коллагеновый белок – 1.0%, соед. свинца или меди – 1.0%, отвердитель (сера или **MnO_2**)- 1.7%. Расчетный удельный импульс при 40:1 242сек. Плотность 1.71 г/см^3.
5) NM: Перхлорат аммония - 51.0%, петринакрилат - 34.3%, триэтиленгликольдинитрат – 11.8%, гликоль диакрилат -2.9%, гидрохинон -0.015%.
6) Гексоген -62%, Связующее (PGA + сшивающий агент N100) -7.48%, пластификатор (бутантриолтринитрат + триметилолэтантринитрат) -27%, нитроцеллюлоза –0.46%, метилнитроанилин -0.50%, цитрат свинца – 1.50%, карбид циркония – 1.00%, ТРВ/МА -0.06%.
7) Октоген – 49.7%, нитроглицерин – 24.0%, перхлорат аммония -19.9%, сополимер этилакрилата и акриловой кислоты - 4.7%, сшивающий агент UNOX 221 – 1.0%, сажа – 0.49%, прочее – 0.21%. Скорость горения 0.7 дюймов/сек при 70 атм. Состав для ПТУР с оптическим наведением.

Повышение эффективности смесевых ракетных топлив:

Предложены окислители еще более эффективные чем динитрамид аммония – гидразиннитроформат **$N_2H_4{\bullet}HC(NO_2)_3$** и бис-(2,2-динитро-2-дифтораминоэтил)-нитрамин **$[F_2NC(NO_2)_2CH_2]NNO_2$** (Вещество АБ). Однако они достаточно чувствительны к механическим воздействиям, дороги и их широкое применение затруднительно в силу ряда причин. Для замены октогена в ТРТ предложено использование высокоплотного нитрамина - гексанитрогексаазаизовюрцитана. Для обеспечения большей полноты сгорания в камере сгорания разрабатываются топлива с использованием нано-алюминия (размером частиц менее 10мкм), а для повышения энергоемкости топлива – гидрида 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. ниже

6.2.2 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 пулей, воздействие кумулятивной струи и т.п.). Пороха пониженной уязвимости предназначены, прежде всего, для снаряжения боеприпасов для танков и САУ.

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. Такие пороха, в отличие от нитроцеллюлозных, при обычном давлении сгорают очень медленно и склонны к затуханию.

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 со второй половины 70-х годов применяются гл. обр. в танковых боеприпасах (порох М-39). 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 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). Заряды из подобных смесей могут быть выполнены в виде нескольких пороховых слоев с разными 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, Cl-20, TNAZ и др. На данный момент известно, что в американской армии освоено как минимум 2 LOVA состава - M39 и M43, оба представляют собой гексоген скрепленный пластифицированной матрицей из ацетат-бутирата целлюлозы (CAB) и нитроцеллюлозы, первый отличается от второго использованием инертного пластификатора вместо энергоемкого.

Табл. 43 Расчетные характеристики порохов.

Рецептура	Сила Дж/г	Энергосод. 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) **M46** 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. Разработан в первой половине 80-х годов.
2) **M-39** имеет тот же состав, что M46 но вместо энергоемкого пластификатора применяется ацетилтриэтилцитрат.
3) Канадский артиллерийский порох: Гексоген – 76%, целлюлозы ацетат-бутират - 9%, триметилолэтантринитрат — 4.0%, триэтиленгликольдинитрат — 3.6%, НЦ (12.6%N) -7.0%, этилцентралит – 0.4%.
4) Канадский артиллерийский порох на основе энергоемкого термоэластопласта: гексоген - 77%, ETPE-1000 (полиглицидилазидный термоэластопласт) - 9%, 7.6% ацетилтриэтилцитрат, 4% нитроцеллюлоза, 2% целлюлозы ацетат-бутират, 0.4% этилцентралит.
5) 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 -1184кДж/кг.
6) Гексоген -60%, НТО-20%, Полибутадиен с гидроксильными концевыми группами R45M – 11.31%, полиэфир -0.34%, толуилендиизоцианат – 0.94%, диоктилазелат -7.10%, метиленди(орто-трет-бутил-параметилфенол) -0.12%, лецитин – 0.19%. Сила пороха -970кДж/кг.
7) Гексоген -74%, BAMO/AMMO – эластичный термопласт -26%. Сила пороха 1182Дж/г.
8) Гексоген - 80.4%, поли-(3-нитратометил-3-метил)оксетан (PolyNIMMO) -14.16, сшивающий агент (диизоцианат desmodur N100) – 0.54%, BNDPA/F – 4.9%. Катализатор сшивки (дибутилолово дилаурат)- сверх 100%. Сила пороха 1200-1250Дж/г.
9) Индийский состав: Гексоген — 75%, нитроцеллюлоза — 10%, ацетат целлюлозы — 8.5%, динитротолуол — 5.5%, этилцентралит — 1%. нитрат калия 0.5-1% (св. 100%), сажа 0.3-0.5% (св. 100%). Сила 1158кДж/кг.

Табл. 44 Немецкие модельные LOVA-пороха.

	KHP168	KHP264	KHP290	KHP300	KHP301	KHP305	KHP306	KHP307
Гексоген	42.5	76.8	79.2	79.0	61.0	79.0	61.0	43.0
ТАГН		8.0				8.0	26.0	43.0
нитрогуанидин	42.5		10.0	8.0	26.0			
KNO3	4.0	4.0						
полибутадиен	11.0	11.2	10.8					
полиглицидилазид				13.0	13.0	13.0	13.0	14.0
Сила Дж/г	952	1172	1206	1329	1247	1347	1306	1244
Теплота сгор. кДж/кг	3371	4200	4195	4570	4087	4642	4321	3946
Температура К	2230	2808	2885	3518	3213	3528	3260	2952

Литература:

1. T. 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. Fred Volk and Helmut Bathelt. Performance parameters of explosives: equilibrium and non-equilibrium reactions. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 27, 136-141 (2002)
8. Aleksander Gromov THE MECHANISM OF ALUMINUM NANOPARTICLES BURNING IN OXIDIZING MEDIA. Proc. of 10th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice. 2007.

9. Brassey's world military technology. Explosives, Propellants and Pyrotechnics. Editor Colonel R. G. Lee. London 1989.
10. Energetic Materials. Particle Processing and Characterization. Edited by U.Teipel. Wiley-VCH 2005 p.10.
11. George P. Sutton, Oscar Biblarz. Rocket propulsion elements. 7th edition. Wiley 2001
12. 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.
13. Beat Vogelsanger, Hanspeter Andres, Ulrich Schadeli, Alexander Huber, Alice Skriver and Kurt Ryf. TOMORROW'S LOVA-PROPELLANTS – POLYMER-BONDED OR NITROCELLULOSE-BASED?. Proc. of 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany 2004.
14. Chris Leach and David Debenham. Advances in PolyNIMMO Composite Gun Propellants. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 23, 313-316 (1998)
15. Fred Volk and Helmut Bathelt. Influence of energetic materials on the energy-output of gun propellants. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 22, 120-124 (1997)
16. Д.Б. Лемперт, Г.Н. Нечипоренко, С.И. Согласнова. Зависимость удельного импульса композиций ракетных топлив, содержащих окислители на базе атомов C, N и O, от энтальпии образования и элементарного состава окислителя. Хим. Физика, 2004. том 23, №5, с. 75-81.
17. В.И. Цуцуран, Н.В. Петрухин, С.А. Гусев. Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив. М. МО РФ. 1999.
18. V.I.Lang etc. Assessment of perchlorate releases in launch operations II. Aerospace report TR-2003(1306)-1. 2002.
19. R.R. SANGHAVI ETC. BALLISTIC EVALUATION OF ENHANCED ENERGY LOVA PROPELLANT IN HIGH CALIBRE GUN. PROCEEDINGS OF THE 2007 INTERNATIONAL AUTUMN SEMINAR on Propellants, Explosives and Pyrotechnics. XI'AN, SHAANXI, CHINA, OCTOBER 23-26, 2007
20. ALBERT W. HORST ETC. INSENSITIVE HIGH ENERGY PROPELLANTS FOR ADVANCED GUN CONCEPTS. ARL-TR-2584, 2001.
21. ПАТЕНТЫ: RU2183607, US3844856, RU2170722, US3779826, GB1279961, US3856590, RU2183608, RU2170721, US5578789, H1.341, US6613168, US4158583, US5801325, US5798480, US5554820, US6682615, US3957549, US4482411, US3953258, US3933543, US5498303, US5741998, US6452049, US5596168, US5783769, US5348596, US4938813, US6066214, US6238499, US6740180, US6805760, US5292387, US5043031, US3953258, US6171530, RU2258057, GB2371297, US4726919, US5034072, FR2691963.

6.2.3 Дымные (черные) пороха.

Смесевые пороха, содержащие окислитель **KNO_3** 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_3** 75±1%, древесный уголь 15±1%, серу 10±1%. Шнуровой состоит из **KNO_3** 77±2%, древесного угля 11±1.5% и серы 12±1.5%. Порох для ракетных зарядов к американским сигнальным ракетам M127A1 и M125 состоит из **KNO_3** 67.2%, древесный уголь 14.5%, сера 9.4%, кальция карбонат – 9.2%. Состав имеет плотность гранул 1.82-1.89 г/см^3.

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: **$2KNO_3 + S + 3C = K_2SO_4 + N_2 + 2C + CO_2$**, с увеличением давления увеличивается доля вступившего в реакцию угля: 2: **$K_2SO_4 + 2C = K_2S + 2CO_2$**. 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^3. Насыпная – 0.9-0.98 г/см^3. Удельный импульс 120-125сек для 40атм. Температура горения 1900-2100K. Плотность зерен гранулированного ДП ок. 1.75 г/см^3. Прессованного под давлением 5000кг/см^3 - 1.88 г/см^3. Сила дымного пороха до 40000кгм/кг При инициировании ДП с помощью капсюля-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. В 19 веке производили дымный порох содержащий нитрат натрия и нитрат аммония в качестве окислителя и т.н. бессерный порох (**KNO_3** 75-80%, древесный уголь 20-25%). Однако пороха такого состава более гигроскопичны и хуже воспламеняются. Вскоре они были заменены бездымными порохами.

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 в качестве вышибных зарядов. Раньше использовался для добычи штучного камня. Скорость горения (при атм. давлении) запрессованных Д.П. 8 -10 мм/сек.

В последние десятилетия появились пороха — заменители дымного пороха, предназначенные для использования в старинном оружии. Среди них следует отметить «Pyrodex» и «Triple Seven». «Pyrodex» состоит из: 45% нитрата калия, 9% древесного угля, 6% серы, 19% перхлората калия, 11% бензоата натрия, 6% дициандиамида и 4% декстрина.

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

6.3 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 изготовляется по литьевой (пластизольной) технологии. Различают 2 типа таких топлив: собственно смесевое ракетное топлива с двухосновным связующим (CMCDB) и смесевое ракетное топлива с двухосновным связующим, модифицированным эластомером (EMCDB). EMCDB 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. В России такие топлива по-видимому не применяются.

Смесевые твердые ракетные топлива с двухосновным связующим:

1) **$KClO_4$** – 55.4%, сажа – 9.0%, нитроцеллюлоза – 21.0%, нитроглицерин – 13.0%, централит -1%, магния оксид – 0.3%, магния стеарат – 0.3%. Состав конца 40-х годов.
2) **NH_4ClO_4** – 32%, алюминий – 17%, коллоксилин – 13.5%, триэтиленгликольдинитрат – 33.0%, нитроглицерин – 1.3%, 2-нитродифениламин – 0.2%, резорцин – 1.0%, ферроцен – 2.0%.
3) **NH_4ClO_4** –26.78%, алюминий – 23.22%, нитроцеллюлоза – 21.5%, нитроглицерин:дибутилфталат 3:1 – 25.02%, дибутилсебацинат – 2.48%, 2-нитродифениламин – 1.0%.
4) Топливная основа: **NH_4ClO_4** – 21 %, алюминия гидрид – 29%, нитроцеллюлоза – 12.5%, диэтиленгликольдинитрат – 20%, триметилолэтантринитрат – 17.5%. Удельный импульс 273 сек. Теплота взрыва 7.43 МДж/кг. Топливо изготавливается в атмосфере инертного газа.
5) 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.
6) 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.
7) **NH_4ClO_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 фунт/кв дюйм.
8) 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)

9) Нитроцеллюлоза – 15%, нитроэфиры – 30%, октоген – 43%, Баллистический модификатор – 5%, стабилизаторы – 2%, полимер – 5%. Бездымное ракетное топливо с использованием сшивающего агента (EMCDB)

Литература: см. **6.2.2**

7.0 Пиротехнические составы

Смеси, горение которых сопровождается световыми, тепловыми, дымовыми, реактивными и прочими пиротехническими эффектами.

Основные компоненты пиротехнических составов – окислители и горючие. Во многих пиротехнических составах горючее сгорает под действием кислорода, содержащегося в окислителе, только частично. Полное сгорание происходит благодаря кислороду воздуха. В качестве горючих в пиротехнических составах используют гл. обр. металлы (алюминий, магний и их сплавы, реже – титан и цирконий), углеводородные смеси (бензин, керосин, мазут), углеводы (лактоза, крахмал). Воспламенительный эффект металлосодержащих составов выше, чем содержащих углеводороды, т.к. выделяемое тепло в меньшей степени уносится газообразными продуктами сгорания. В качестве окислителя используют твердые соли, способные разлагаться с выделением кислорода – нитраты, перхлораты, хлораты или оксиды некоторых металлов.

Помимо окислителя и горючего в пиротехнические составы вводят связующие для достижения требуемых механических свойств и уменьшения скорости горения. При этом, в некоторых случаях, с ростом содержания связующего необходимый эффект при сгорании состава снижается. Поэтому обычно приходят к компромиссу между стремлением достичь максимального пиротехнического эффекта и механической прочностью состава. Оптимальным считается содержание связующего 4-8%, при содержании более 10% прочность готового изделия растет уже незначительно.

Кроме того, состав может содержать компоненты способствующие усилению окраски пламени, флегматизаторы (для замедления реакций между компонентами при хранении), красители и т.д.

Пиротехнические составы должны обладать макс. специфическим эффектом при использовании небольшого кол-ва компонентов, физ. и хим. стойкостью при хранении, оптимальной чувствительностью к тепловым и мех. воздействиям, минимальными взрывчатыми св-вами, а также характеризоваться несложным технологическим процессом изготовления.

Технологические операции изготовления пиротехнических составов и изделий из них пожаро- и взрывоопасны. Перед приготовлением составов компоненты измельчают, сушат и просеивают. Смешение компонентов проводят в спец. смесителях с дистанционным управлением, заполнение картонных или металлических гильз пиротехническими составами - под давлением на прессах, реже шнекованием или заливкой. При этом для небольших изделий часто используют связующее в виде раствора в соответствующем растворителе (после прессования растворитель улетучивается) или в виде отверждаемой под действием определенных реагентов композиции.

Пиротехнические составы применяют в военном деле (создание дымовых завес, имитация разрыва боеприпасов, обеспечение функционирования элементов боеприпасов, подача сигналов и т.д.), в металлотермии, для термитной сварки, на транспорте, в сельском хозяйстве и т.д.

На начальном этапе история пиротехники была тесно связана с историей дымного пороха (см). В Китае смеси подобные пороховым широко применялись для увеселительных целей, например создания акустических эффектов. В 7-м веке н.э. греки использовали первые зажигательные смеси (т.н. греческий огонь), который с успехом применялся в морских сражениях. В Европе и России фейерверки начали широко использоваться лишь с начала 17 века, когда основные компоненты пороха стали более доступными. Однако вплоть до начала 19В ассортимент компонентов пиротехнических смесей был ограничен гл. обр. калийной селитрой, серой, древесным углем, сульфидом сурьмы, железными опилками, реальгаром (сульфидом мышьяка) и различными замедлителями в виде масел и смол.

В 1786г Бертолле получил хлорат калия (т.н. бертоллетову соль), что стало новым этапом в развитии пиротехники. В 30-х годах 19В хлорат калия в смеси с различными солями уже начали использовать для изготовления цветных огней. Сигнальные ракеты начали поступать на вооружение с середины 19века.

В 1865г в целях повышения яркости впервые был применен магний, а в 1894 – алюминий. В том же 1865 году русским ученым проф. Бекетовым были изучены термитные смеси.

В начале 20века появились электролитические методы получения алюминия и магния, в связи с чем к началу 1 мир. войны эти металлы начали применяться достаточно широко, и на вооружение были поставлены многие термитно-зажигательные, осветительные, сигнальные и дымовые средства.

Между 1 и 2 мир. войнами произошел значительный скачок в развитии пиротехнических составов из-за появления новых материалов и удешевления некоторых старых. Появились металлохлоридные дымовые составы на основе гексахлорэтана, в сигнальных составах хлорат калия начал заменяться более безопасными перхлоратами и нитратами, одновременно более широко начали использоваться горючие металлы и хлорорганические интенсификаторы свечения. Во время и после 2-ой мировой войны природные связующие и цементаторы начали заменяться более эффективными и влагостойкими синтетическими смолами и каучуками. Появились новые типы замедлительных составов, хотя принципиальных скачков в составе обычных пиротехнических составах не произошло с послевоенных лет вплоть до настоящего времени.

С 80-х годов 20 века прослеживается тенденция замены токсичных пиротехнических компонентов на нетоксичные, так, например, для тренировочных целей начали использовать дымовые составы на основе органических кислот вместо металлохлоридных смесей, а из пиротехники постарались максимально исключить соединения тяжелых металлов. В связи с окончанием холодной войны и накоплением большого количества бездымных порохов с истекшим сроком годности появилась возможность создания сигнальных огней с улучшенными цветовыми показателями на бездымной пороховой основе.

Проводятся исследования по разработке новых бездымных композиций на основе солей триазолов и тетразолов. Разрабатываются новые энергоемкие связующие для применения в пиротехнике. Однако до практических внедрений этих разработок пока еще далеко в связи с тем, что составы на традиционных освоенных компонентах намного дешевле, но при этом обеспечивают не намного худшие эффекты, чем на вновь разрабатываемых. В данной главе описаны только основные типы составов военной пиротехники.

7.1 Ударные, электровоспламенительные и терочные составы

Группа смесевых ВВ, очень чувствительных к удару и трению. Применяются в небольших количествах в капсюлях-воспламенителях, пиропатронах, для ударного воспламенения порохов и пиротехнических составов. Очень опасны в обращении.

В общем случае основными компонентами таких составов являются:

- **Инициирующие ВВ** – азиды свинца и серебра, гремучая ртуть, диазодинитрофенол, ТНРС (стифнат свинца) и др.
- **Окислители** – нитраты бария и калия, хлорат калия, двуокись и нитрат свинца.
- **Горючие** – сульфид сурьмы и кальция силицид (также повышающий чувствительность), нитроцеллюлоза, свинца тиоцианат, сажа и порошкообразные металлы – алюминий, магний, цирконий и их сплавы.
- **Агенты повышающие чувствительность к удару и наколу** - тетразен, ТЭН.
- **Инертные добавки - наполнители, повышающие чувствительность -** стеклянный порошок, порошкообразный алюминий, титан.
- **Связующие –** аравийская и трагакантовая камедь, клей, декстрин, нитроцеллюлоза, натрия альгинат и др.

Различают **накольные составы** (stab primers), которые инициируются ударом острого жала и **ударные составы** (percussion primers), которые инициируют ударом затупленного жала или бойка. Первые обычно используются непосредственно в цепях инициирования боеприпасов и содержат вещества с высокой восприимчивостью к наколу, вторые же применяются в капсюлях-воспламенителях патронов и снарядов.

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 азида свинца и ТНРС, а смеси содержащие хлораты и перхлораты для ударного воспламенения порохов не используются т.к. вызывают повышенное оржавление стволов огнестрельного оружия, но они все еще применяются для ударного воспламенения различных замедлителей в боеприпасах и в пиропатронах.

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.

Капсюльные составы обычно разделяют на 6 категорий:

- **Гремучертутные корродирующие** – первые ударные составы, известные еще с середины 19В, содержат гремучую ртуть и хлорат калия. Продукты сгорания, гл. обр. хлорид калия вызывают интенсивное оржавление ствола и необходимость частой и тщательной его чистки,

в связи с чем подобные составы практически вышли из применения даже в гражданском оружии.

- **Корродирующие без гремучей ртути** – ударные составы, разработанные гл. обр. в США из-за отсутствия на тот момент сырья для производства гремучей ртути. Составы, предназначенные для огнестрельного оружия выпускались с конца 19В до середины 20В в США. Предназначенные для замедлителей выпускаются и в настоящее время.
- **Гремучертутные некорродирующие** – для предотвращения оржавления ружейных стволов в конце 19В немецкие исследователи заменили хлорат калия нитратом бария. Впоследствии были заменены некорродирующими составами без гремучей ртути.
- **Некорродирующие без гремучей ртути** (на основе соединений свинца). Постоянно проводились работы по изысканию новых составов не содержащих хлората калия и дорогой гремучей ртути. Первая подобная смесь на основе стифната свинца появилась в Германии в 1928г под названием «Sinoxyd». В настоящее время неоржавляющие составы на основе стифната свинца, тетразена и нитрата бария являются основными и состоят на вооружении во всех странах мира.
- **Составы без соединений свинца:** Подавляющее большинство штатных ударных составов содержат связанные 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 с 70х годов 20В проводят изыскания эффективных составов не содержащих тяжелых металлов. Например на основе динитродиазофенола (ДАНФ), щелочных солей нитробензофуроксанов (KDNBF), стронция диазодинитрорезорцината, орг. азидов и др. В качестве окислителя в таких смесях используют перекись цинка, а в качестве добавок тетразен и титан. Эти составы, возможно со временем заменят некорродирующие составы на основе стифната свинца.
- **Прочие составы** – составы с использованием экзотических компонентов: красного фосфора, стабанатов (комплексных солей нитраминотетразолата и стифната свинца), комплексной соли гипофосфита и нитрата свинца и др. Широкого применения подобные составы как правило не находили.

Составы накольного действия:

1) **M27** Гремучая ртуть -44.5%, хлорат калия -28.5%, сульфид сурьмы (Sb2S3) -27%.
2) Азид свинца –28.3%, хлорат калия –33.4%, антимоний -33.3%, карборунд –5%. **t** нтр 301°C, **t** всп. 327°C. Плотность заряжания 1.3-2.0 г/см^3.
3) **NOL-60** Нитрат бария -25%, основной стифнат свинца -60%, тетразен -5%, сульфид сурьмы -10%. **t** нтр 210°C, **t** всп. 227°C. Плотность заряжания 1.3-2.5 г/см^3.
4) **NOL-130** Нитрат бария -20%, азид свинца -20%, основной THPC -40%, тетразен -5%, сульфид сурьмы -15%. Состав также чувствителен к наколу. **t** нтр 274°C, **t** всп. 280°C. Плотность заряжания 1.85 г/см^3. Используется в американских воспламенителях Мк102 Mod 1 и M45, детонаторах M47 и M55.
5) **PA-100** Азид свинца –5%, хлорат калия –53%, свинца тиоцианат –25%, свинца сульфид – 17%. **t** нтр 288°C, **t** всп. 310°C. Плотность заряжания 1.3-2.0 г/см^3. Используется в американских ударных детонаторах M26, M45, M41, M56.
6) Нитрат бария 15-20%, азид свинца 20-22%, THPC 40-42%, Sb_2S_3 15-20%, карборунд 1-3%.
7) Стифнат свинца – 10.8%, азид свинца – 13.2%, перхлорат калия – 18%, сульфид сурьмы – 58%. Накольный термостойкий состав.

Составы ударного действия:

Гремучертутные корродирующие

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%. До сих пор применяется в капсюлях-воспламенителях для гражданского оружия.

Гремучертутные некорродирующие

1) Гремучая ртуть -67.8%, нитрат бария – 29.6%, антимоний –2.6%. Использовался в капсюлях - воспламенителях для винтовочных патронов.

2) Гремучая ртуть -40%, перекись бария – 25%, антимоний –25%, карбонат бария – 6%, стеклянный порошок – 4%. Использовался в Швейцарской армии с 1911г.
3) **Winchester staynless.** Гремучая ртуть -41.06%, нитрат бария – 26.03%, свинца тиоцианат – 5.18%, стеклянный порошок – 26.66%, связующее – 0.58%. Остаток от хим. анализа — 0.49%. Коммерческий ударный состав 30-х годов 20В.

Корродирующие без гремучей ртути

1) **M39A1** Хлорат калия –37.1%, свинца тиоцианат –38.1%, нитрат бария –8.7%, тротил – 5.7%, молотое стекло -10.4%. В качестве связующего используется гуммиарабик и трагакантовая камедь в водном растворе или нитроцеллюлоза в орг. растворителе. **t** нтр 216°С, **t** всп. 231°С. Плотность заряжания 1.3-2.2 г/см^3. Использовался в американских воспламенителях для ударного воспламенения и передачи луча огня.
2) **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. **t** нтр 201°С, **t** всп. 216°С. Плотность заряжания 1.3-2.4 г/см^3. Использовался в американских воспламенителях (например M29) для ударного воспламенения порохов, в том числе и в гражданском огнестрельном оружии (Винчестер).
3) **FA-90A** Хлорат калия –53%, свинца тиоцианат –25%, сурьмы сульфид –12, тэн -10%.
4) **M42** Хлорат калия –50%, перекись свинца –25%. сульфид сурьмы -20%, тротил –5%. **t** нтр 188°С, **t** всп. 216°С. Плотность заряжания 1.56 г/см^3. Используется в американских воспламенителях M42 для воспламенения безгазового состава.
5) **OS 891** Хлорат калия –45%, свинца тиоцианат –33%, сурьмы сульфид – 22%. Устаревший ударный состав. **t** нтр 340°С, **t** всп. 376°С. Плотность заряжания 1.3-2.0 г/см^3.
6) Хлорат калия –35%, свинца тиоцианат – 17%, сульфид сурьмы -30%, силицид кальция – 15%, тротил –3%. **t** нтр 204°С, **t** всп. 224°С. Плотность заряжания 1.4-2.4 г/см^3.
7) Хлорат калия -52%, свинца тиоцианат -25%, ТНРС -10%, сульфид сурьмы -13%.
8) Хлорат калия –16%, стифнат свинца – 40%, тетразен – 4%, сульфид сурьмы -40%. Чешский ударный состав, для ударного воспламенения в замедлителях.

Некорродирующие без гремучей ртути

1) **Sinoxyd** 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.
2) Нитрат бария -39%, нормальный стифнат свинца -38%, тетразен -2%, сульфид сурьмы -5%, кальция силицид –11%, диоксид свинца –5%. Самый распространенный неоржавляющий состав типа **Sinoxyd.** Применяется до сих пор.
3) **K-75** Основной стифнат свинца -40%, нитрат бария -42%, антимоний –11% нитроцеллюлоза –6%, тетразен -1%, в качестве связующего используется гуммиарабик в водном растворе.
4) **PA-101** Нитрат бария -22%, основной стифнат свинца -53%, тетразен -5%, сульфид сурьмы -10%, алюминий –10%. **t** нтр 196°С, **t** всп. 215°С. Плотность заряжания 1.3-2.0 г/см^3. Используется в американских воспламенителях для воспламенения безгазовых составов.
5) **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. **t** нтр 184°С, **t** всп. 193°С. Плотность заряжания 1.3-2.4 г/см^3. Часто используемый ударный состав для капсюлей-воспламенителей, в частности в 5.56 мм патронах для винтовок М-16.
6) **FA-959** Нитрат бария -31%, стифнат свинца -35%, тетразен -3.1%, сульфид сурьмы -10.3%, цирконий –10.3%, свинца диоксид -10.3%. **t** нтр 199°С, **t** всп. 209°С. Плотность заряжания 1.3-2.3 г/см^3. Состав для ударного воспламенения порохов.
7) **FA-982** Нитрат бария -22%, стифнат свинца -36%, тетразен -12%, сульфид сурьмы -7%, цирконий –9%, свинца диоксид -9%, ТЭН – 5%. **t** нтр 240°С, **t** всп. 262°С. Плотность заряжания 1.4-2.4 г/см^3. Состав для ударного воспламенения порохов с повышенной восприимчивостью к наколу.
8) Нитрат бария -39%, стифнат свинца -41%, тетразен -3%, сульфид сурьмы -9%, кальция силицид – 8%. Современный американский состав.
9) Нитрат бария -20.4%, стифнат свинца -44.2%, тетразен -3.3%, стекло -25%, гипофосфит свинца – 6.8%, аравийская камедь – 0.3%. Современный английский состав.
10) Нитрат бария -47%, стифнат свинца -35%, тетразен -3%, диоксид свинца – 15%. Современный английский состав.

11) Нитрат бария -25%, стифнат свинца -46%, тетразен -4%, сульфид сурьмы – 20%, алюминий – 5%. Современный английский состав.
12) Тетразен –5%, стифнат свинца -45%, нитрат бария -30%, антимоний –20%. Использовался в капсюлях - воспламенителях для пистолетных патронов.

Составы без соединений свинца:

1) **NOTOX.** Двуокись марганца: 40-50%, цирконий – 17-23%, ТЭН – 13-17%, **KNO_3** –17-23%, вспомогательные компоненты – 0.4-0.6%.
2) **NONTOX.** Тетразен – 25%, ТЭН – 25%, **KNO_3** –33.5%, бор – 6%, нитроцеллюлоза – 0.5%, стеклянный порошок – 10%. Производится концерном Bofors.
3) **SINTOX.** Тетразен – 30%, диазодинитрофенол – 15%, перекись цинка – 10-70%, титан – 0-10%. Производится компанией Dyno Nobel. Наиболее часто применяющийся состав типа **SINTOX** содержит: Тетразен – 3%, диазодинитрофенол – 15%, перекись цинка – 50%, титан – 5% (40 мкм), 27% нитроцеллюлозы в виде сферического пороха. Более новый вариант содержит: Диазодинитрофенол -20%, тетразен -5%, перекись цинка –50%, порошок титана -5%, сферический бездымный порох -20%.
4) Динитродиазофенол 25-35%, тетразен 2-5%, **KNO_3** 5-14%, стеклянный порошок 49-60%, связующее 0.75-2.0%, краситель 0.1-0.2%.
5) 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 THPC.
6) **KDNBF** –45%, окислитель (**KNO_3**) –15%, добавка повышающая чувствительность (стекло) – 35%, горючее (алюминиевый порошок) –5%.
7) Стронция диазинат (соль динитродигидроксидиазобензола) -28%, тетразен -8%, стронция сульфат -7%, перекись цинка -40%, стеклянный порошок -16%, поливинилацетат -1%.
8) Динитродиазофенол 25%, тетразен 8%, калиевая соль азидодинитрофенола - 35%, жильный кварц 15%, связующее (синтетический каучук) -1%, перманганат калия -16%.

Прочие составы

1) **FA-675** Нитрат бария –82%, красный фосфор -18%. Разработан в 1949г. Применялся очень непродолжительное время из-за способности фосфора окисляться в присутствии металлов.
2) **FA-716** Нитрат бария –77%, красный фосфор -18%, тротил –5% . Связка – трагакантовая и аравийская камедь. Усовершенствованная предыдущая смесь.
3) **G-11** (термостойкий ударный состав пригодный для использования до 200°C) Хлорат калия – 53%, сурьмы сульфид –25%, силицид кальция –12%, TACOT -10%.
4) **G-16** (термостойкий ударный состав) Хлорат калия –53%, сурьмы сульфид –30%, силицид кальция –17%.
5) Окись свинца – 85.5%, бор – 9.5%, тетразен – 5.0%. **t** нтр 227°C, **t** всп. 235°C. Плотность заряжания 1.56 г/см^3. Экспериментальный ударно-воспламенительный безгазовый состав для замены состава M42.
6) Перхлорат калия -50%, цирконий -50%. **t** нтр 402°C, **t** всп. 411°C. Плотность заряжания 2.2-3.0 г/см^3. Экспериментальный ударный состав для воспламенения безгазовых смесей в замедлителях.

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) **FA-878** Нитрат бария – 20%, свинца диоксид –20%, порошок циркония -32.5%, пудра циркония –7.5%, ТЭН -20%. Безмостиковые электр. КД
3) **XS-1A** Нормальный стифнат свинца -98%, нитроцеллюлоза -2%.
4) Хлорат калия -55%, свинца тиоцианат -45%. **t** нтр 203°C, **t** всп. 240°C. Плотность заряжания 1.6-2.2 г/см^3. Используется в американских воспламенителях M56.
5) **XC-9** Хлорат калия -25%, диазодинитрофенол -75%. В качестве связующего используется 2.4% нитрокрахмала в бутилацетате. **t** нтр 396°C, **t** всп. 451°C. Плотность заряжания 1.6-2.2 г/см^3. Используется в воспламенителях Мк-1 Mod 0.
6) Хлорат калия -60%, диазодинитрофенол -20%, древесный уголь -15%, нитрокрахмал -5%. **t** нтр 396°C, **t** всп. 442°C. Плотность заряжания 1.6-2.4 г/см^3. Состав комбинированный – кроме воспламенения предназначен также для передачи огня.
7) Стифнат свинца -40%, Нитрат бария -37.2%, тротил -10%, титан –11.2% газовая сажа – 1%, связка — 0.6%. Безмостиковые электр. КД

8) Хлорат калия –40%, свинца тиоцианат –32%, древесный уголь -18%, египетский лак № 567Х –10%.
9) Нитрат бария -50%, калия перхлорат -5%, цирконий -33%, алюминий сферический -8.9%, алюминий чешуйчатый -3.0%, связующее -0.1%.
10) Калия перхлорат -47%, цирконий -45%, связующее -7%, графит -1%.
11) Стифнат свинца -35%, цирконий -19.5%, PbO_2 –45.5%, акароидная смола –0.8% (сверх 100%).
12) Хлорат калия –8.5%, свинца мононитрорезорцинат -76.5%, нитроцеллюлоза -15%. **t** нтр 244°C, **t** всп. 296°C. Плотность заряжания 1.9-2.6 г/см^3.
13) Перхлорат калия –66.7%, алюминий –33.3%. **t** нтр 446°C, **t** всп. 465°C. Плотность заряжания 2.2-2.6 г/см^3. Время горения 0.016сек/см при 0.61 г/см^3. Смесь используется в миниатюрных воспламенительных EBW-устройствах.
14) Перхлорат калия -66.7%, титан –33.3%. **t** нтр 475°C, **t** всп. 486°C. Плотность заряжания 2.16-2.36 г/см^3. Время горения 0.0045сек/см. Смесь используется в миниатюрных воспламенительных EBW-устройствах.
15) Цирконий – 50%, свинца 2-мононитрорезорцинат – 50%, связка 5% р-р НЦ в амилацетате. – Малогазовый воспл. состав, наносимый на мостик накаливания в электродетонаторах.

Терочные составы – воспламеняются от трения и применяются напр. для инициирования воспламенения в дымовых шашках и некоторых сигнальных средствах. Чувствительны к удару и трению, но более безопасны чем капсюльные составы. 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%. **t** нтр 137°C, **t** всп. 152°C. Плотность заряжания 0.85 - 1.3 г/см^3. 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%.
7) Хлорат калия - 40%, трехсернистая сурьма – 40%, аравийская камедь – 20%. Терочный состав для ручных гранат с пониженной восприимчивостью к трению.

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. Herbert Ellern. Military and civilian pyrotechnics. New York. 1968.
3. John A. Conkling Chemistry of pyrotechnics. Basic principles and theory. Marcel Dekker 1985.
4. Petra Svachoučková. TOXICITY OF SMALL CARTRIDGES. Proc. of 11th seminar «New trends in research of energetic materials» Pardubice. 2008.
5. Fred L. McIntyre. A compilation of hazard and test data for pyrotechnic compositions. Report ARLCD-CR-80047. ARRADCOM. 1980.
6. James Smyth Wallace. Chemical analysis of firearms, ammunitions and gunshot residue. CRC Press. 2008. 291p.
7. Патенты: US5557061, US5993577, US4581082, RU2269503, RU2175652, RU2110505, RU2253647, RU2309138, RU2269503

7.2 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 (**KNO_3, $KClO_3$, $KClO_4$, 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 изменению давления). В.С. производят в виде гранул, шашек, иногда в виде порошка или пасты, наносимых на поджигаемый материал, а затем высыхающих или затвердевающих. 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°С выше температуры воспламенения поджигаемой смеси.

Составы содержащие алюминий обладают достаточно высокой температурой воспламенения и требуют воспламеняющего состава содержащего металл.

Когда даже мощными ВС не удается зажечь основной состав, применяют так называемые переходные (промежуточные) составы. Переходные составы обычно получают, смешивая в известных пропорциях воспламенительный и основной составы. Для зажигания наиболее трудно воспламеняющихся составов приходится иногда применять несколько переходных составов. В американской литературе различают следующие типы воспламенительных составов: **Ignition mixture**, **First fire mixtures** и **Starter mixtures**. **Ignition mixture** – смеси предназначенные для непосредственного воспламенения (например ракетного топлива) от первичных источников (например капсюлей-воспламенителей). **First fire mixtures** – промежуточные воспламенительные составы, наносимые в небольшом количестве прессованием или в виде застывающей пасты непосредственно на воспламеняемый материал или на основной воспламеняющий состав. Они достаточно легко воспламеняются от первичного воспламенительного состава и образуют большое количество шлаков для обеспечения воспламенения основной воспламенительной смеси. Следует отметить, что именно этот тип составов является наиболее чувствительным элементом цепи воспламенения с точки зрения надежности. **Starter mixtures** – переходный воспламенительный состав, по сути представляющий тоже самое, что и **First fire**, однако применяющийся в больших количествах в виде подпрессованного слоя и труднее воспламеняющийся. В некоторых системах они также используются взамен специальных малогазовых замедлительных составов.

Для воспламенения пиротехнических составов используют следующие смеси:

1) **FIC-2 $KClO_4$** –74%, аммония дихромат -10.5%, **Fe_2O_3** –5%, нитроцеллюлоза (раствор в бутилацетате или метаноле)– 10.5%. Состав для воспламенения осветительных и сигнальных звездок.
2) Воспламенительный состав (**First Fire PY101LY**), широко использующийся для воспламенения американских сигнальных и осветительных звездок (наносится непосредственно на звездки):
   Тип 1 (для звездок желтого и белого цвета). **$Ba(NO_3)_2$** -50%, кремний -20%, гидрид циркония – 15%, тетранитрокарбазол – 10%, ламинак -5%. **t** нтр 476°С, **t** всп. 550°С. Плотность насыпная 0.96 г/см^3. Время горения 3.94 сек/см при 0.96 г/см^3.
   Тип 2 (для звездок красного цвета). **$Sr(NO_3)_2$** -50%, кремний -16%, гидрид циркония – 15%, ПВХ - 5%, тетранитрокарбазол – 10%, ламинак -4%.
   Тип 3 (для звездок зеленого цвета). **$Ba(NO_3)_2$** -50%, кремний -13%, гидрид циркония – 20%, ПВХ - 3%, тетранитрокарбазол – 10%, ламинак -4%.
   В связи с прекращением производства тетранитрокарбазола в США в начале 90-х годов для замены был предложен состав **Starter mixture XXV** – см. ниже.
3) **IM-6: KNO_3** –54%, кремний –40%, связующее (Viton)–6%. Состав пригодный для воспламенения сигнальных звездок.
4) **Starter mixture I $KClO_4$** -30%, кальция силицид –35%, антимоний (трисульфид сурьмы) -35%, нитроцеллюлоза -5% (сверх 100% в виде 8% раствора). **t** нтр 446°С, **t** всп. 516°С. Плотность насыпная 2.28 г/см^3. Теплота реакции 1812ккал/кг. Теплота полного сгорания 3636ккал/кг. Время горения 5.12 сек/см при 2.28 г/см^3. Воспламенитель для жидких огнесмесей в огнеметах М7 и М1.

5) **Starter mixture VI $KClO_3$** -43.2%, сера –16.8%, натрия бикарбонат -30%, крахмал – 10% (к 60ч. Смеси добавляют 40ч 4% раствора НЦ в ацетоне). **t** нтр 216°C, **t** всп. 246°C. Плотность насыпная 1.06 г/см^3. Время горения 9.84 сек/см при 1.06 г/см^3. Смесь для воспламенения цветных дымов в дымовых гранатах M18, авиационных сигналах XM177, шашках XM651.
6) **Starter mixture III (XII –** отличается большим содержанием связующего**) KNO_3** –70.5%, древесный уголь –29.5% (к 50ч. Смеси добавляют 50ч 4% раствора НЦ в ацетоне). **t** нтр 418°C, **t** всп. 466°C. Плотность насыпная 0.86 г/см^3. Теплота реакции 980ккал/кг. Теплота полного сгорания 2100ккал/кг. Время горения 3.84 сек/см при 0.86 г/см^3. У **XII -** 0.18 сек/см при 1.04 г/см^3. 105мм дымовые шашки XM7, XM8, M2. **XII –** дымовые гранаты M7A2, M7A3.
7) **Starter mixture V KNO_3** –54%, кремний –40%, древесный уголь –6% (к 70ч. Смеси добавляют 30ч 4% раствора НЦ в ацетоне). **t** нтр 501°C, **t** всп. 541°C. Плотность насыпная 1.24 г/см^3. Теплота реакции 980ккал/кг. Теплота полного сгорания 2116ккал/кг. Время горения 0.59 сек/см при 1.24 г/см^3. Смесь для воспламенения дымовых составов НС времен 2 мир. войны. Также используется в дымовых гранатах M8.
8) **Starter mixture XXV (II –** отличается меньшим содержанием связующего**) KNO_3** –35%, кремний –26%, древесный уголь – 4%, **Fe_3O_4** – 22%, алюминий -13% (к 83.3ч. Смеси добавляют 16.7ч 6% раствора НЦ в ацетоне). **t** нтр 421°C, **t** всп. 487°C. Плотность насыпная 1.22 г/см^3. Теплота реакции 1186ккал/кг. Теплота полного сгорания 2690ккал/кг. Время горения 1.97 сек/см при 1.22 г/см^3. Смесь для воспламенения дымовых составов НС, которые довольно трудно воспламеняются. Используется в 105 и 155мм дымовых шашках M1 и M2 и других металлохлоридных дымовых средствах.
9) **Смесь «666»** Закись меди – 33.3%, двуокись свинца -33.3%, кремний -33.3%. **t** нтр 401°C, **t** всп. 440°C. Плотность насыпная 1.17 г/см^3. Теплота полного сгорания 344ккал/кг. Смесь для воспламенения фосфорных дымовых составов, на основе красного фосфора и двуокиси марганца.
10) **Mk25Mod2 (Mod 0) starter composition.** Окись меди –30%, двуокись свинца -20%, кремний -50%. **t** нтр 476°C, **t** всп. 500°C. Плотность насыпная 1.18 г/см^3. Теплота полного сгорания 380ккал/кг. Воспламенительный состав в звездках для Mk25Mod2 (Mod 0).
11) **Standart First Fire Mixture VII**: **Fe_2O_3** – 25%, **Pb_3O_4** –25%, титан – 25%, кремний -25%, связующее – 4.5% нитроцеллюлозы в 37% ацетона (сверх 100%). **t** нтр 762°C, **t** всп. 821°C. Плотность насыпная 1.33 г/см^3. Теплота реакции 360ккал/кг. Теплота полного сгорания 810ккал/кг. Время горения 1.18 сек/см при 1.33 г/см^3. Состав для поджигания основного воспламенительного состава в зажигательных гранатах AN-M14, зажигательных бомбах, M36 (используется другой сорт окиси железа), а также для поджигания промежуточного состава **Starter mixture V** в дымовых гранатах.
12) **First Fire Mixture FF-30 Pb_3O_4** –70%, титан – 30%. **t** нтр 659°C, **t** всп. 710°C. Плотность насыпная 2.26 г/см^3. Время горения 2.55 сек/см при 2.26 г/см^3. Промежуточный состав в системах уничтожения криптографического оборудования M1A2, M2A1.
13) **Plastic bonded starter mixture $KClO_3$** -39%, натрия бикарбонат -9%, воск – 3%, пластификатор -5%, смола XD-2679 – 22%, отвердитель NG845 – 22%. **t** нтр 150°C, **t** всп. 172°C. Плотность насыпная 1.25 г/см^3. Время горения 2.76 сек/см при 1.25 г/см^3. Смесь для воспламенения цветных дымов в дымовых гранатах M18 и M7A3.
14) **$KClO_4$** –68%, мелкодисперсный алюминий –25%, орг. связующее –7%.
15) **KNO_3** –48%, мелкодисперсный цирконий –52%.
16) **KNO_3** –28%, мелкодисперсный бор –12%, цирконий–60%.
17) **KNO_3** –75%, уголь –15%, идитол –10% Состав для воспламенения звездок.
18) **KNO_3** –75%, мелкодисперсный магний –16%, идитол –9%.
19) **$Ba(NO_3)_2$** -75%, магний -25% связующее – НЦ сверх 100%.
20) **KNO_3** –52%, магний –46%, связующее (этилцеллюлоза)–2%.
21) **$Ba(NO_3)_2$** -59%, титан -35%, идитол -3%, нитроцеллюлоза -3%, графит – 0,5% (сверх 100%). Воспламенительный состав для боеприпасов, снаряженных загущенными огнесмесями.
22) **$KClO_4$** –55.8%, алюминий -31.4%, свинец – 12.8% - смесь SR-817 для английских высоковольтных мостиковых воспламенителей.
23) **$KClO_4$** - 49%, стекло – 31%, уголь -6%, **Fe_2O_3** – 7%, древесная мука – 7% (к 100ч. Смеси добавляют 37ч 25% раствора НЦ в этилацетате). Смесь для воспламенения цветных дымов времен 2 мир. войны.
24) 1ч пластинчатый алюминий 2ч серы – теплоты сгорания данного состава достаточно для поджигания термита. Также выполняет роль основного воспламенительного состава.
25) Черный порох -25%, 75% смеси: магний -48.5%, перхлорат калия – 48.5%, бакелит – 3%.

26) **KNO_3** –75%, мелкодисперсный бор –25%, связующее (VAAR сверх 100%)–1%. **t** нтр 414°C, **t** всп. 602°C. Плотность насыпная 0.87 г/см^3. Теплота реакции 1594ккал/кг. Время горения 0.9 сек/см при 0.87 г/см^3. Промежуточный воспламенительный состав.
27) **$KClO_4$** – 15.3%, сера – 23.0%, цирконий – 53.8%, каучук – 7.6%, дихромат калия – 0.15%, натрия бисульфит – 0.15%. Состав для воспламенения пиротехнических составов в быстродвижущихся боеприпасах и на большой высоте.
28) **CuO** – 35.2%, кремний – 35.2%, двуокись свинца – 17.6%, силицид кальция – 12%. Безгазовый воспламенитель для звездок и дымовых составов.
29) **$KClO_3$** – 68%, титан – 27%, бор – 5%. Состав для воспламенения азида свинца в электрических КД.
30) **$KClO_3$** – 76.5%, титан – 20.4%, бор – 2.0%, тиоцианат свинца – 1.1%. Состав для воспламенения азида свинца в электрических КД с повышенной восприимчивостью к пламени.
31) **PbO_2** – 42.8%, кальция силицид – 28.5%, цирконий – 14.2%, сера – 14.2%, остаток от анализа – 0.3%. Состав для воспламенения азида свинца в электрических КД.
32) **$KClO_3$** – 54.5%, алюминий -28.0%, **Fe_2O_3** – 13.5%, кремний – 3%, графит - 1%. Воспламенительный состав в детонаторах.
33) **$KClO_4$** – 67%, гидрид титана – 33%. Состав для электровоспламенителей и пиропатронов.
34) Дымный порох -85%, пара-мононитротолуол – 5%, нитрокрахмал – 10%. Состав для воспламенения легко воспламеняющихся пиротехнических звездок и дымовых составов.
35) Свинцовый сурик – 53.3%, кремний – 33.7%, марганец – 11.2%, целлулоид – 1.8%. Смесь для воспламенения дымовых составов.
36) **PbO** – 76.9%, кремний – 19.3%, диатомит – 1.5%, графит – 0.5%, целлулоид – 1.8%. Смесь для воспламенения дымовых составов.
37) **$PbCrO_4$**- 59%, кремний – 19.6%, маний – 19.6%, целлулоид – 1.8%. Смесь для воспламенения дымовых составов в дымовых гранатах.
38) **$Ba(NO_3)_2$** - 2ч, цирконий – 2ч, спец. сплав (43% титана, 47% свинца и 10% олова) – 4ч, двуокись свинца – 1ч. Воспламенительный состав в неэлектрических КД, воспламеняемый огнепроводным шнуром.
39) **$Ba(NO_3)_2$** – 20%, цирконий – 20%, спец. сплав (8% циркония, 62% марганца и 30% сурьмы) – 46%, двуокись свинца – 10%, трисульфид сурьмы – 4%. Воспламенительный состав в неэлектрических КД, воспламеняемый огнепроводным шнуром.
40) **$KClO_4$** – 26.7%, гафний – 68.6%, связующее (nylon) – 4.7%. Воспламенительный состав для использования в высокотемпературных пиропатронах.

Для воспламенения малогазовых замедлительных составов используются малогазовые воспламенительные составы:

1) **First fire mixture IV Pb_3O_4** – 55%, кремний – 33%, титан – 12%, связующее – 8-10% 8%р-ра нитроцеллюлозы в ацетоне. **t** нтр 777°C, **t** всп. 856°C. Плотность насыпная 2.36 г/см^3. Теплота реакции 290ккал/кг. Теплота полного сгорания 825ккал/кг. Время горения 1.57 сек/см при 2.36 г/см^3. Промежуточный состав в замедлителях M220 и в дымовых шашках AN-M7A1, AN-M7.
2) **Igniter mixture III Fe_2O_3** –50%, титан –32.5%, цирконий –17.5% - (в качестве связующего добавляется нитроцеллюлоза пластифицированная камфорой в виде 8% раствора). **t** нтр 456°C, **t** всп. 492°C. Плотность заряжания 1.5-1.7 г/см^3. Теплота реакции 630ккал/кг. Теплота полного сгорания 1176ккал/кг. Время горения 0.79 сек/см при 1.30 г/см^3. Используется в качестве промежуточного воспламенителя в авиационных сигнальных шашках XM176, дымовых бомбах BLU-16/B, гранатах AN-M8.
3) **A1A Fe_2O_3** –25%, superfloss (сверхтонкий диатомит) –10%, цирконий –65%, VAAR -1% (сверх 100%) **t** нтр 427°C, **t** всп. 496°C. Плотность насыпная 1.48 г/см^3. Теплота полного сгорания 550ккал/кг. Время горения 0.016 сек/см. Смесь **A1A** весьма опасна в обращении и чувствительна к статическому электричеству. Используется для воспламенения безгазовых составов на основе хромата бария, вольфрама и перхлората калия.
4) **F33B Fe_2O_3** –49%, superfloss (сверхтонкий диатомит) –10%, цирконий –41% Безгазовый воспламенительный состав повышенной чувствительности к пламени. Рекомендован для воспламенения малогазовых составов типа **D-16**.
5) **Fe_2O_3** –39%, superfloss (сверхтонкий диатомит) –10%, цирконий –51%.
6) **First Fire X** Кремний -25%, свинцовый сурик – 50%, титан -25% может содержать в качестве добавок 0.6% графита и 1.8% целлулоида (сверх 100%) **t** нтр 780°C, **t** всп. 896°C. Плотность насыпная 2.33 г/см^3. Теплота реакции 275ккал/кг. Теплота полного сгорания 880ккал/кг. Время горения 1.18 сек/см при 2.33 г/см^3. Состав для воспламенения некоторых безгазовых

составов например в замедлителях M201A1 для дымовых гранат и термитных зажигательных смесей. Используется в дымовых бомбах BLU-16/B, дымовых гранатах AN-M8, гранатах раздражающего действия XM74E1.

7) **PbO_2** – 30%, кремний – 40%, окись меди – 30%. безгазовый воспламенительный состав в детонаторах.
8) **$BaCrO_4$** –90%, **бор** -10%, безгазовый воспламенительный состав, способный гореть при очень низких давлениях, в качестве добавки используют молотое стекло и раствор НЦ в ацетоне.
9) **PbO_2** – 70%, бор – 30% - воспламенительный состав для воспламенения безгазового воспламенительного состава хромат бария 90% - бор 10% в детонаторах.
10) **SI-143: MoO_3** –25%, **Cr_2O_3**- 16%, цирконий -58%, VAAR-1% Безгазовый воспламенительный состав, расположенный после замедлителя т.н. «Флэш».
11) **PbO_2** – 60-80%, цирконий – 40-60% - воспламенительный состав повышенной чувствительности к пламени.

Для воспламенения составов в малогабаритных изделиях, напр. трассирующих составов использовали гл. обр. смеси на основе перекиси бария и перекиси стронция в зависимости от требуемого цвета основного трассера. 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:

1) **Composition K**: **BaO**2 -78%, магний -20%, асфальтит -2%.
2) **Composition K29 BaO_2** -80.5-81%, магний -17-17.5%, резинат кальция -2%. **t** нтр 375°C, **t** всп. 445°C. Плотность заряжания 2.2-3.2 г/см^3. Теплота полного сгорания 600 ккал/кг. Время горения 2.85 сек/см при 1.09 г/см^3. Воспламенитель для трассеров 40мм снарядов M81 и M81A1.
3) **I-237 SrO_2** -70%, **BaO_2 -**4%, магний -25%, цинка стеарат -1% (I-237 с добавкой 2% дехлорана известен как I-531). В.С. для трассеров крупнокалиберных патронов.
4) **I-276 BaO_2**-83%, 15% магний, 1% цинка стеарат, 1% красный краситель.
5) **I-280** 85% I-136, 15%магния. **t** нтр 496°C, **t** всп. 539°C. Плотность заряжания 2.6-3.6 г/см^3. Время горения 2.76 сек/см при 1.19 г/см^3. Воспламенитель для 7.76мм НАТО-вского трассера.
6) **I-508 BaO_2** -79%, магний -14%, цинка стеарат -0.9%, красный краситель -0.5%, парлон (хлоросодержащее связующее) -5.6%.
7) **I-559** 79.5% I-136 и 20.5% смеси из 23.3% двуокиси свинца и 77.7% магния. **t** нтр 635°C, **t** всп. 756°C. Время горения 2.54 сек/см при 1.99 г/см^3. Воспламенительный состав для красного трассера НАТО-вских патронов калибра 5.56мм.
8) **I-560** 27.5% магния, 27.5% нитрата стронция, 30% **SrO_2**, 15% ПВХ. **t** нтр 856°C, **t** всп. 926°C. Плотность заряжания 2.2-3.6 г/см^3. Теплота полного сгорания 3376 ккал/кг. Время горения 2.55 сек/см при 1.29 г/см^3. Промежуточный воспламенительный состав для трассера R284 в 5.56мм НАТО-вских патронах.
9) **R20C SrO_2** -65.6%, магний -21.6%, двуокись свинца -3.4%, **BaO_2** -3.4%, резинат кальция – 6%. **t** нтр 404°C, **t** всп. 477°C. Плотность заряжания 2.2-2.8 г/см^3. Время горения 0.6 сек/см при 0.96 г/см^3. Воспламенительный состав для красного трассера НАТО-вских патронов калибра 7.62мм.
10) Нитрат бария – 32.7%, магний - 36.7%, пикрат натрия -11.9%, связующее - 18.7%.
11) **$Ba(NO_3)_2$** -48%, **BaO_2** -30%, магний -13%, идитол -9%.
12) **$Ba(NO_3)_2$** -22%, **BaO_2** -55%, магний (МПФ-4) -17%, идитол -6%.
13) **Mg** -25%, **SrO_2** -70%, **$Sr(NO_3)_2$** -5%.
14) **BaO_2** -66.6%, магний -22.3%, свинцовый сурик – 11.1%, связующее – сверх 100%.

Для предотвращения демаскировки бойцов существуют также малогазовые воспламенительные составы для трассирующих пуль, которые при сгорании дают мало света (Dim), они запрессовываются поверх основного металлосодержащего воспламенительного состава.

1) **I-136:** пероксид стронция -90%, резинат кальция –10%. **t** нтр 600°С, **t** всп. 656°С. Плотность заряжания 2.6-3.4 г/см^3. Время горения 1.21 сек/см при 1.21 г/см^3. Первичный воспламенитель для 7.76мм НАТО-вского трассера.
2) **I-194** I-136 -94%, магний –6%.
3) Пероксид стронция -88%, полиуретан -12%.
4) Марганец —34, хромат бария —28, тиокол (полисульфидный каучук) —38;
5) Кремний -30%, нитрат бария -50%, гидрид циркония –15%, связующее -5%.
6) Трехокись висмута – 63%, марганец – 35%, графит – 2%, связующее – сверх 100%.
7) **BaO_2** -78.4%, пятиокись сурьмы -18.4%, магний – 2.2%, графит – 1.0%. Медленно горящая беспламенная композиция.
8) **SrO_2** -74.85%, силицид кальция -10.15%, двуокись свинца -3.78%, **BaO_2** -3.78%, резинат кальция – 7.4%.

Воспламеняющие составы для термитов:

1) Алюминий -40%, оксид железа -29%, перекись бария -31%.
2) **BaO_2**– 91%, магний – 9%.
3) **KNO_3**–66.69%, титан -14.96%, кремний –7.78%, алюминий -8.67%, связующее -1.99%.
4) **KNO_3** –66%, титан -11%, кремний –6%, алюминий -8%, сера -2%, древесный уголь -5%, полиакриловое связующее -2%. Состав для поджигания термита в зажигательных гранатах ХМ-89. Теплота сгорания 888 ккал/кг.
5) **CuO** - 57%, марганец – 40%, сера – 3%. Безгазовый воспламенитель для термита.
6) **SiO_2**–55%, **Mg –** 45%.
7) **SiO_2** –28%, **Mg –** 60%, полибутадиен – 12%. Применяется как воспламенитель в танковых боеприпасах.
8) **SiO_2**–50%, **Mg –** 40%, полибутадиен – 10%.
9) **CuO** – 21.7%, окись железа - 65.2% магний – 13%, добавки – 0.1%.

В отдельных случаях используют составы **термитного типа**, которые обладают хорошей воспламеняющей способностью, но и высокой температурой воспламенения и для поджигания требуют дополнительного воспламеняющего состава:

1) **Fe_2O_3**–69%, **Mg –** 31%.
2) **Fe_2O_3**–75%, **Mg –** 15%, кремний – 10%.
3) Окись железа – 70%, титан – 30%.

Для воспламенения твердых ракетных топлив используют:

1) **Смесь Alclo. $KClO_4$** –64%, мелкодисперсный алюминий –35%, растительное масло –1%. Обладает хорошей воспламеняющей способностью, но плохо воспламеняется при низких давлениях, скорость горения сильно зависит от давления.
2) **Tichloral. $KClO_4$**–63%, алюминий -20%, титан -13%, полиизобутилен -4%.
3) **Benite. KNO_3** –44%, уголь –9.5%, сера -6.5%, нитроцеллюлоза (13.15%N) -40%, этилцентралит – 0.5% (сверх 100%).
4) **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.
5) **KNO_3**–51.34%, мелкодисперсный бор –18.3%, нитроцеллюлоза (12.2%N) -29.86%, акардит – 0.5%. Теплота сгорания 8.78 кДж/г
6) **KNO_3**–78%, мелкодисперсный бор –15%, связующее (полиакриламид)–7%.
7) 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 используется для изготовления инфракрасных мишеней-ловушек.
8) Магний 30%, политетрафторэтилен (тефлон) -45%, полихлоротрифторэтилен -10%, NaF – 7.5%, дихромат калия -7.5% Теплота сгорания 7.73КДж/г.
9) **$Ba(NO_3)_2$** -30.5%, **PbO_2** -7%, **TiH_x** (x=0.2) –21% нитроцеллюлоза (13.1%N) –41%, акардит – 0.5%, Теплота сгорания 4.56 кДж/г

10) **$KClO_4$** 26-50%, **$Ba(NO_3)_2$** 15-17%, сплав **Zr-Ni** 50:50 32-54%, этилцеллюлоза –3%. Например **$KClO_4$** -26.5%, **$Ba(NO_3)_2$** -16.5%, сплав **Zr-Ni** 50:50 – 54.0%, этилцеллюлоза –3%. Широко использующийся состав для воспламенения ракетного топлива.
11) **CuO** -75-80%, алюминий – 20-25%. Быстрогорящая безгазовая смесь, однако развивает высокое давление благодаря сублимации меди.
12) **$KClO_4$** - 42.5%, железо – 51.5%, алюминий – 3%, ацетат целлюлозы – 3%.
13) Алюминий – 49.9%, азид натрия – 40%, перманганат калия – 10.1%. Может также применяться как генератор азота в системах наддува.

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. 119
5. Шидловский А.А. Основы пиротехники М., Машиностроение, 1973.
6. 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. 2002.
7. Russel N. Broad. Replacement of first fire composition in M127A1 ground illumination signal. Technical report ARWEC-TR-97002. Picatinny Arsenal, New Jersey. 1997.
8. Fred L. McIntyre. A compilation of hazard and test data for pyrotechnic compositions. Report ARLCD-CR-80047. ARRADCOM. 1980.
9. Патенты: US3753811, US4402774, US6708621, US6036794, US6170399, DE3243425

7.3 Замедлительные составы (Delay)

Смеси, используемые для снаряжения различных пиротехнических замедлителей, дистанционных трубок и др. Различают газовые и малогазовые замедлительные составы По сравнению с другими пиротехническими составами, малогазовые обеспечивают меньшую зависимость скорости горения от давления и внешней температуры за счет того, что при горении таких составов выделяется очень мало газообразных продуктов сгорания. Такие составы способны устойчиво гореть в условиях разреженной атмосферы.

В качестве горючих обычно содержат сравнительно малоактивные металлы и их сплавы: цирконий, ниобий, марганец, хром, вольфрам, бор, кремний, сурьма, висмут. В составах происхождения стран Варшавского договора в качестве горючих применяют более дешевые ферросилиций, ферросиликохром, сульфид сурьмы и серу. 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. Дисперсностью компонентов можно существенно регулировать скорость горения. С ростом плотности от насыпной до максимальной скорость горения обычных пиротехнических составов может уменьшаться в несколько раз (для малогазовых смесей – в меньшей степени), что тоже следует учитывать при производстве. Например время горения смесей свинцового сурика с ферросилицием 50/50 при росте плотности с 1.6 до 2.6 увеличивается на 25%. Во избежании прострела, быстрогорящие замедлители запрессовывают под давлением до 800МПа, тогда как для запрессовки медленногорящих смесей достаточно давления 100-200МПа.

Важным параметром малогазовых смесей является критический диаметр, при котором состав еще способен устойчиво гореть. Этот параметр имеет большие значения для смесей со средним и большим временем горения, когда имеет место значительная теплоотдача к стенкам корпуса в единицу времени. Для смесей на основе перманганата калия и сурьмы он составляет 2.5мм, тогда как для состава 20% ферросилиция, 30% **$PbCrO_4$** и 50% **$KClO_4$** - более 5мм.

Наиболее часто встречающиеся типы малогазовых смесей в США:

- Свинцовый сурик **Pb_3O_4**/кремний – первые малогазовые составы с достаточно высокой температурой воспламенения, появившиеся перед 2 мир. войной. В современных изделиях не используются.
- Бария хромат/бор – Достаточно распространенная композиция, отличающаяся хорошей воспроизводимостью свойств в конечных изделиях, легкой воспламеняемостью и безотказностью после продолжительного хранения.
- Бария хромат/вольфрам/перхлорат калия – аналогичная по свойствам композиции бария хромат/бор, использующаяся в изделиях с большим временем замедления.

- Бария хромат/марганец/свинца хромат (смесь D-16). Смеси повышенной надежности и воспроизводимости свойств, однако отличаются повышенной для малогазовых смесей гигроскопичностью и могут быть использованы только в герметичных изделиях.
- Бария хромат/сплав цирконий-никель – универсальные смеси с широким диапазоном скоростей горения, легко воспламеняются.

Табл. 45 Время замедления некоторых малогазовых композиций.

PbO_2/Zr **Mo/$KClO_4$** **$BaCrO_4$/PbO_2/B**	Миллисекунды
BaO_2/Se **Fe/$KMnO_4$** **Sb/$KMnO_4$** **B/$BaCrO_4$**	Секунды
W/$BaCrO_4$/$KClO_4$/диатомит	Десятки секунд

1) Свинцовый сурик (**Pb_3O_4**) – 80+-2%, кремний – 20+-2% Для регулирования скорости горения используют диатомит в расчете 3-7ч на 100 ч смеси. Малогазовый состав, предназначенный для электрозапалов.
2) Свинцовый сурик (**Pb_3O_4**) – 80%, кремний – 20%, связующее нитроцеллюлоза (1.8% 10% р-ра сверх 100%). **t** нтр 671°С, **t** всп. 764°С. Плотность заряжания 2.8-3.8 г/см^3. Теплота реакции 335ккал/кг. Теплота полного сгорания 660 ккал/кг. Время горения 1.5-4.33 сек/см при 2.8-3.8 г/см^3. Смесь использовалась в замедлителях М201А1 для дымовых гранат XM54, AN-M14, M6A1, M7A3 b и для дымовых авиабомб.
3) Свинцовый сурик (**Pb_3O_4**) – 85%, кремний – 15%, связующее нитроцеллюлоза (1.8% 8% р-ра сверх 100%). **t** нтр 721°С, **t** всп. 786°С. Плотность заряжания 2.8-3.8 г/см^3. Теплота реакции 328ккал/кг. Теплота полного сгорания 650 ккал/кг. Смесь использовалась в замедлителях для мин XM42 (E5).
4) Свинцовый сурик (**Pb_3O_4**) – 87.5%, кремний – 12.5%, связующее нитроцеллюлоза (1.8% 8% р-ра сверх 100%). **t** нтр 713°С, **t** всп. 749°С. Плотность заряжания 2.8-3.8 г/см^3. Теплота реакции 321ккал/кг. Теплота полного сгорания 649 ккал/кг. Время горения 0.79 сек/см при 2.3 г/см^3. Смесь использовалась в замедлителях М201А1 и в цепях замедления для ручных гранат.
5) Свинцовый сурик (**Pb_3O_4**) – 90%, кремний – 10%, связующее нитроцеллюлоза (1.8% 10% р-ра сверх 100%). **t** нтр 765°С, **t** всп. 815°С. Плотность заряжания 2.8-3.8 г/см^3. Теплота реакции 256ккал/кг. Теплота полного сгорания 605 ккал/кг. Время горения 0.59 сек/см при 2.49 г/см^3. Смесь использовалась в замедлителях для кассетных бомб BE 7501b, E153R1, в замедлителях М220, плавающих дымовых шашках AN-M7A1, AN-M7.
6) **Т-10 $BaCrO_4$**–90%, бор -10%. **t** нтр 615°С, **t** всп. 700°С. Плотность заряжания 2.73 г/см^3. Теплота полного сгорания 1073 ккал/кг. Время горения 0.35 сек/см при 2.73 г/см^3. Замедлитель в фотоавиабомбах М112 и в сигнальных ракетах М49А1.
7) **$BaCrO_4$**–95%, бор -5%. **t** нтр 553°С, **t** всп. 630°С. Плотность заряжания 2.89 г/см^3. Теплота реакции 265 ккал/кг. Теплота полного сгорания 420 ккал/кг. Время горения 0.98 сек/см при 2.89 г/см^3. Замедлитель в фотоавиабомбах М112.
8) **$BaCrO_4$**–90%, бор -10%, VAAR – 1% сверх 100%. **t** нтр 560°С, **t** всп. 575°С. Плотность заряжания 1.95 г/см^3. Теплота реакции 463 ккал/кг. Теплота полного сгорания 590 ккал/кг. Время горения 0.59 сек/см при 1.12 г/см^3. Замедлитель в сигнальных ракетах М49А1.
9) **$BaCrO_4$**–85%, бор -15%. **t** нтр 706°С, **t** всп. 736°С. Плотность заряжания 2.69 г/см^3. Теплота реакции 502 ккал/кг. Теплота полного сгорания 846 ккал/кг. Время горения 0.59 сек/см при 1.92 г/см^3.
10) **$BaCrO_4$** –81%, бор -19%. **t** нтр 656°С, **t** всп. 702°С. Плотность заряжания 2.95 г/см^3. Теплота реакции 276 ккал/кг. Теплота полного сгорания 763 ккал/кг. Время горения 0.79 сек/см при 1.9 г/см^3.
11) **$BaCrO_4$**–10%, дехлоран –15%, **$KClO_4$**- 10%, вольфрам – 64%, VAAR – 1%. **t** нтр 385°С, **t** всп. 436°С. Теплота реакции 256 ккал/кг. Теплота полного сгорания 765 ккал/кг.
12) **М-10 $BaCrO_4$** – 51.8%, **$KClO_4$** - 4.8%, вольфрам – 40% (2.3 мкм), диатомит – 3.4% Скорость горения 0.24 дюймов/сек.
13) **ND 3499 $BaCrO_4$**–52%, **$KClO_4$** - 4.8%, вольфрам – 38% (4.9мкм), диатомит – 5.2% Скорость горения 0.046 дюймов/сек.

14) **E107-70 $BaCrO_4$**–55%, **$KClO_4$**- 10%, вольфрам – 30%, диатомит – 5%. **t** нтр 388°C, **t** всп. 433°C. Плотность заряжания 4.88 г/см^3. Теплота полного сгорания 1080 ккал/кг. Время горения 7.33 сек/см при 4.88 г/см^3. Температурный коэффициент 0.1%/°C.
15) **E108-70 $BaCrO_4$**–40%, **$KClO_4$**- 10%, вольфрам – 45%, диатомит – 5%. Скорость горения 9.04 дюймов/сек.
16) **E109-70 $BaCrO_4$**–25%, **$KClO_4$**- 10%, вольфрам – 60%, диатомит – 5%. Скорость горения 4.5 дюймов/сек.
17) **WS12607 $BaCrO_4$**–55%, **$KClO_4$**- 10%, вольфрам – 30%(5-10микрон), диатомит – 4% Витон -1%. **t** нтр 391°C, **t** всп. 414°C. Теплота полного сгорания 1187 ккал/кг. Используется в Mk279Mod2.
18) **$BaCrO_4$**–58%, **$KClO_4$** -10%, вольфрам –27%, диатомит –5% Скорость горения 0.63мм/сек. Одна из самых медленно горящих смесей.
19) **$BaCrO_4$**–56%, **$KClO_4$**- 9%, вольфрам (5-10микрон) – 30%, диатомит – 5%. Скорость горения 0.79мм/сек.
20) **$BaCrO_4$**–52%, **$KClO_4$**- 9%, вольфрам (5-20микрон) – 34%, диатомит – 5%. Скорость горения 1.41мм/сек.
21) **$BaCrO_4$**–32%, **$KClO_4$**- 5%, вольфрам (5-10микрон) – 58%, диатомит – 5%. Скорость горения 25мм/сек.
22) **$BaCrO_4$**–45±5%, **$KClO_4$**- 12.5±0.25%, вольфрам – 42.5±5%, VAAR – 1±0.1% (сверх 100%). Безгазовый состав к снарядам для американских пушек M548 и M913.
23) **$BaCrO_4$**–24%, **$KClO_4$**- 10%, вольфрам – 65%, VAAR – 1%. **t** нтр 370°C, **t** всп. 421°C. Замедлитель в сигнальных ракетах M49A1.
24) **$BaCrO_4$**–10%, **$KClO_4$**- 10%, вольфрам – 75%, диатомит – 5%. **t** нтр 445°C, **t** всп. 516°C. Плотность заряжания 4.88 г/см^3. Теплота реакции 265 ккал/кг. Теплота полного сгорания 840 ккал/кг. Время горения 7.326 сек/см при 4.88 г/см^3.
25) **$BaCrO_4$**–62%, **$KClO_4$**- 10%, вольфрам -20%, гексафторосиликат бария -4%, нитроцеллюлоза -2%, аэросил -2% Скорость горения 1.8мм/сек.
26) **D-16 $BaCrO_4$**–45%, **$PbCrO_4$**- 26%, марганец– 29% **t** нтр 452°C, **t** всп. 496°C. Теплота реакции 258 ккал/кг. Теплота полного сгорания 790 ккал/кг. Время горения смесей на этой основе 0.8-5.4сек/мм. Используется в Mk4 Mod 0.
27) **D-5 $BaCrO_4$** –3%, **$PbCrO_4$**- 53%, марганец– 44% Скорость горения 6.9мм/сек.
28) **E1-71 $BaCrO_4$**–3.5%, **$PbCrO_4$**- 52.9%, марганец– 43.6% Скорость горения 2.68 дюймов/сек.
29) **$PbCrO_4$**- 55%, марганец– 45% **t** нтр 336°C, **t** всп. 382°C. Теплота реакции 260 ккал/кг. Теплота полного сгорания 745 ккал/кг. Время горения 0.83сек/мм.
30) **$BaCrO_4$**–30%, **$PbCrO_4$**- 37%, марганец– 33% **t** нтр 460°C, **t** всп. 522°C. Теплота реакции 256 ккал/кг. Теплота полного сгорания 851 ккал/кг. Время горения 3.31сек/мм.
31) **$BaCrO_4$**–31%, **$PbCrO_4$**- 36%, марганец– 33% Скорость горения 1.9мм/сек.
32) **$BaCrO_4$** –60%, **$KClO_4$** -14%, сплав циркония и никеля (30:70) –26%. **t** нтр 325°C, **t** всп. 370°C. Теплота реакции 521 ккал/кг. Теплота полного сгорания 571 ккал/кг. Время горения 0.78 сек/см.
33) **$BaCrO_4$** –31%, **$KClO_4$** -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). Состав с 70% циркония имеет: **t** нтр 335°C, **t** всп. 407°C. Теплота реакции 327 ккал/кг. Теплота полного сгорания 407 ккал/кг. Применяется в замедлителях M112.
34) **$BaCrO_4$**–56.2%, **$KClO_4$** -16.8%, цирконий -5%, никель – 22% Скорость горения 2.5мм/сек.
35) **$BaCrO_4$** –80%, сплав циркония и никеля (50:50) –20%. **t** нтр 351°C, **t** всп. 396°C. Теплота реакции 190 ккал/кг.
36) **PA-DP162 $BaCrO_4$**–79%, цирконий 21%. **t** нтр 418°C, **t** всп. 476°C. Теплота реакции 396 ккал/кг. Теплота полного сгорания 426 ккал/кг. Время горения менее 0.4 сек/см.
37) **Z-3 $BaCrO_4$**–50-75%, цирконий 50-25%.
38) **$BaCrO_4$**– 44%, **Cr_2O_3** – 41%, бор – 15%. Время горения 4.5 сек/дюйм.
39) **$BaCrO_4$**– 43%, **Cr_2O_3** – 44%, бор – 13%. Время горения 8.5 сек/дюйм.
40) **$BaCrO_4$** –68%, **$KClO_4$** -10%, карбид титана -8%, фторопласт -13%, нитроцеллюлоза -1%, Скорость горения 0.69мм/сек. Современный патентованный отечественный состав.
41) **$KClO_4$** -4%, вольфрам -80%, марганец -16% Время горения 11сек/мм.
42) **$BaCrO_4$** – 25%, **$KClO_4$**- 13%, хром– 62%. Скорость горения 6.7мм/сек.
43) **$BaCrO_4$** – 50-85%, ниобий -15-50%.
44) **$BaCrO_4$**–39.5%, **$KClO_4$**- 15%, тантал -44.5%, поливинилацетат – 1%.
45) **$BaCrO_4$**–40%, **$KClO_4$**- 5%, молибден – 55% Скорость горения 12.7мм/сек.

46) **$BaCrO_4$**–65%, **$KClO_4$**- 5%, молибден – 30% Скорость горения 1.4мм/сек.
47) **$KClO_4$**- 20-11%, молибден – 80-89% Скорость горения 2.54-0.635 м/сек. Быстрогорящий состав.
48) **$BaSO_4$**–58%, **Si** –42% Скорость горения 4.3мм/сек.
49) **BaO_2** -40%, селен -20%, теллур -40% Скорость горения 2.8мм/сек малогазовый состав для детонаторов.
50) **BaO_2** -80-84%, селен -20-16%. Скорость горения 7.1-6.4мм/сек. Состав **BaO_2** -84%, селен -16%, тальк – 0.5% сверх 100% имеет время горения 2.3 сек/дюйм.
51) **$PbCrO_4$** - 75%, селен – 25%, связка 1% нитрокрахмала на бутилацетате
52) Смесь **«121» $PbCrO_4$**- 50%, хлорат калия – 25%, кремний – 25%. Использовалась немцами во время 2 мир войны.
53) **$KMnO_4$** –54-30%, **Sb** –46-70% Использовался в некоторых немецких замедлителях во время 2 мир войны. Недостаточно надежен и опасен в обращении. Смеси на основе перманганата калия имеют наименьшую температуру воспламениения среди всех малогазовых составов.
54) **$KMnO_4$** – 60%, цинк – 40% - безгазовый состав, для воспламенения пороха "Hydrox". Имеет невысокую температуру сгорания и не воспламеняет метано-воздушную смесь.
55) **$BaCrO_4$**–62.1%, титан -37.9%. Скорость горения 4.57 см/сек.
56) **$PbCrO_4$** - 88%, ферросилиций – 5.5%, сульфид сурьмы – 5.5%, нитроцеллюлоза -1%.
57) **$BaCrO_4$** - 78%, **$KClO_4$** - 10%, сульфид сурьмы – 11%, нитроцеллюлоза -1%.
58) **$PbCrO_4$** - 78%, **$KClO_4$** - 10%, ферросилиций – 5.5%, сульфид сурьмы – 5.5%, нитроцеллюлоза -1%. Время горения 5 сек/см.
59) **$PbCrO_4$** - 80%, ферросилиций – 20%. Время горения 1 сек/см. Для смесей, содержащих **$PbCrO_4$** и 40% ферросилиция при добавлении 0-50% перхлората калия время горения изменяется в пределах 0.06-0.45 сек/см.
60) Свинцовый сурик **Pb_3O_4** – 70%, ферросиликохром – 30%. Время горения 0.1 сек/см.
61) Смеси оксидов свинца с цирконием обладают очень высокой скоростью горения, время замедления таких составов выражается в миллисекундах. Используются в миллисекундных замедлителях в изделиях стран Варшавского договора. Скорость горения регулируется добавкой 1-3% нитроцеллюлозы.
62) **PbO_2** – 60%, **Zr** – 40%, нитроцеллюлоза – 2% (сверх 100%). Время горения 0.025 сек/см.
63) **$KClO_3$** - 5%, **Se** –47%, **Bi**- 48%. Малогазовый состав, предназначенный для электрозапалов.
64) Бор – 20%, кальция хромат – 80%.
65) Бор – 12%, окись висмута – 63%, окись хрома – 25%.
66) Окись висмута – 55%, окись олова -20%, сурьма – 10%, сплав циркония и никеля – 10%, перхлорат калия -5%. Скорость горения 7мм/сек.
67) Окись титана – 31%, окись олова - 50%, сурьма – 10%, бор – 4%, перхлорат калия -5%. Скорость горения 2мм/сек.
68) Для наполнения огнепроводных шнуров и замедлителей запатентована следующая медленногорящая смесь (она не является малогазовой):88% аммония перхлорат, 7% нафталин, 5% воск. Скорость горения в трубке диаметром 3.1мм – 0.87мм/сек при -32°С и 0.94 мм/сек при 20°С.

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. Brassey's world military technology. Explosives, Propellants and Pyrotechnics. Editor Colonel R. G. Lee. London 1989.
7. John A. Conkling Chemistry of pyrotechnics. Basic principles and theory. Marcel Dekker 1985.
8. Fred L. McIntyre. A compilation of hazard and test data for pyrotechnic compositions. Report ARLCD-CR-80047. ARRADCOM. 1980.
9. Specialni technika. Под ред. Urban Ladislav. Том 1. Прага. 1976г.
10. Патенты: US6723191, RU2185355, US4419154, US4239004, FR0267058, US5147976, US4963204, US3981222,US6298784

7.4 Зажигательные составы

Пиротехнические 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^3. 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) **SR-365 $Ba(NO_3)_2$** – 50%, ПАМ – 50%. Состав, использующийся в зажигательных пулях.
2) **SR-379 $Ba(NO_3)_2$** – 50%, ПАМ – 47%, парафин -3%. Состав, использующийся в зажигательных снарядах.
3) **$Ba(NO_3)_2$** - 48%, резинат **Ca** –3%, асфальтит –1%, сплав алюминия и магния 50:50 –48%.
4) **$Ba(NO_3)_2$** - 40%, **Fe_2O_3** – 10%, сплав алюминия и магния 50:50 –50%.
5) **$Ba(NO_3)_2$** - 18%, **Al** – 50%, тринитробензол – 32%.
6) **$Ba(NO_3)_2$** – 48.5%, магний –23%, **Al** – 23%, парафин -3%, графит -2.5%.
7) **$Ba(NO_3)_2$** – 38%, **$NaNO_3$**– 20%, магний – 36%, алюминий – 6% (использовался в разрывных снарядах).
8) **$Ba(NO_3)_2$** – 35%, алюминий – 20%, **Fe_2O_3** – 40%, борная кислота – 5%. Английский термитно-зажигательный состав.
9) **$Ba(NO_3)_2$**– 32%, магний – 9.8%, перекись бария – 53.3%, фенол-формальдегидная смола – 4.9%. Состав, использующийся в зажигательных пулях.
10) **$Sr(NO_3)_2$** – 75%, магний – 13%, **Al** – 3%, порошок железа – 6%, связка – 3% (Использовался немцами во время 1 и 2 мир войны в зажигательно-трассирующих пулях)
11) **Fe_2O_3** – 50%, **Al** – 24%, **$Ba(NO_3)_2$** - 26%.
12) **Fe_2O_3** – 21%, **Al** – 13%, **Mg** –12%, **$Ba(NO_3)_2$** - 44%, **KNO_3** –6%, связующее –4%.
13) **Fe_2O_3** – 44%, **Al** – 25% , **$Ba(NO_3)_2$** - 29%, сера –2%, касторовое масло –0.3% (сверх 100%).
14) **Fe_2O_3** – 51%, **Al** – 22%, **$Ba(NO_3)_2$** - 22%, ламинак -5%.
15) **Fe_2O_3** – 50%, **Al** – 25%, сульфат бария -15%, бакелитовая смола – 10%.
16) **Fe_2O_3** – 26%, магний – 28%, перхлорат калия – 36%, полиуретан – 10%.
17) **$KClO_4$**- 48%, резинат **Ca** – 2%, сплав алюминия и магния 50:50 –50%.
18) **NH_4ClO_4** – 49%, резинат **Ca** – 2%, сплав алюминия и магния 50:50 –49%.
19) **NH_4ClO_4** – 35%, **Al** – 52%, стеарат **Ca** – 2%, А-5 (гексоген флегматизированный воском) - 6%, тротил –4%, графит –1%. (Детонирующий зажигательный состав)
20) **CuO** -79.5%, алюминий – 17.5%, карбид кремния 3%.
21) **CuO** -55%, алюминий – 20%, хлорат натрия – 20%, карбид кремния 4.6%, хлорид железа – 0.4%. Термитный состав для уничтожения металлических контейнеров, оружия, транспортных средств и т.д.
22) **Смесь «E». $Ba(NO_3)_2$** – 40%, алюминий – 45% (15% пудра и 30% порошок), тротил - 12%, парафин - 3% (вносится в виде 30% раствора в бензине). Широко используется в качестве дымоблескоусилителя в разрывных зажигательных снарядах.
23) **Смесь «F». $Ba(NO_3)_2$** – 50%, ПАМ – 50%, шеллак -12% (сверх 100%). Чешский зажигательный состав.

24) Титан – 60.4%, тефлон (политетрафторэтилен) – 20.1%, бор – 14.3%, парафин – 5.2%. Медленногорящий термитный состав для использования в зажигательных гранатах. Скорость горения 1 дюйм/мин.
25) Титан – 69%, тефлон (политетрафторэтилен) – 9%, бор – 16.1%, хлоркаучук – 5.9%. Термитный состав для использования в зажигательных гранатах. Скорость горения 1.6 дюймов/мин.
26) **Термит ТН-3.** Fe_2O_3 – 51.5%, **Al** – 17.1% , $Ba(NO_3)_2$ - 29%, сера –2%, эпоксидное связующее –0.4%. Термитный состав, широко использующийся в американских зажигательных гранатах. Существуют многочисленные модификации состава.
27) Fe_2O_3 – 68.5%, **Al** – 29.2%, перхлорат калия – 2.3%. Термитный состав для уничтожения металлических контейнеров, оружия, транспортных средств и т.д. Для улучшения восприимчивости к огню содержит добавку окислителя.
28) Перекись натрия – 44.5%, индустриальное масло – 33%, уротропин – 22.5%. Пластичный зажигательный состав для уничтожения боеприпасов.

Для усиления зажигательного воздействия составов с окислителем, корпус боеприпаса изготавливают гл. обр. из магниевого сплава "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°С. Плотн. 0.8 – 2.0 г/см^3. **Напалмы** – вязкая, липкая легковоспламеняющаяся 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 это смесь алюминиевых солей нафтеновой, олеиновой и жирных кислот, получаемых омылением кокосового масла в соотношении 1:1:2). Более эффективные загустители – полистирол и полиметилметакрилат, в современных смесях используют полибутадиен. Напалмы имеют консистенцию от вязкой жидкости до состояния текучего студня. Скорость горения подобных З.С 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°С (Состоящего из 25% Бензина, 25% Бензола и 50% Полистирола -1600°С, отличается повышенной прилипаемостью даже к влажным пов-тям). Напалм довольно гигроскопичен, при хранении на влажном воздухе или при содержании некоторых примесей может расслаиваться. Во избежание расслоения содержит водопоглощающие добавки (напр. **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°С.

Супернапалмы – самовоспламеняются на воздухе или при контакте с водой.

Смеси для огнеметов типа напалмов и пирогелей, разработанные в США и Англии во время 2 мир. войны и после:

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%, S_2Cl_2 в бензине-0.25% (сверх 100%).
4) **N-1**: 24% GR-S (полибутадиеновый каучук) в бензине -60%, магний (стружка) – 20%, магний (порошок) – 12%, нитрат бария – 8%, S_2Cl_2 в бензине-0.25% (сверх 100%).
5) **N-2**: 24% GR-S в бензине -52%, магний (стружка) – 20%, магний (порошок)-16%, нитрат бария – 12%, S_2Cl_2 в бензине-0.25% (сверх 100%).
6) **N-5**: 24% GR-S в бензине -50%, магний (стружка) – 5%, магний (порошок)-20%, нитрат бария – 20%, сера -5%, S_2Cl_2 в бензине-0.25% (сверх 100%).
7) **N-8**: 24% GR-S в бензине -49%, магний (стружка) – 25%, магний (порошок)-6%, ПХА – 13%, сера -4%, S_2Cl_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%, $\mathbf{S_2Cl_2}$ в бензине -1%.
9) **PTV**: Бензин – 60%, магний – 28%, нитрат натрия -6%, полибутадиен –5%, Р-аминофенол -1%.
10) **SR-400** Бензин -95%, каучук -5%.
11) **SR-425 SR-400** – 50%, алюминий – 10%, силицид кальция – 10%, нитрат натрия – 27%, борная кислота -3%.

Некоторые патентованные пирогели предназначенные для снаряжения **дымозажигательных и зажигательных боеприпасов:**

1) Бензин -24.5%, красный фосфор -35%, алюминий -20%, нитрат калия -17%, бутадиеновый каучук -3%, полиэфир в виде нитей -0.5%
2) Бензин -40%, кремний -4.5%, углерод -18%, магний -5%, нитрат натрия -30%, полиизобутилен -0.5%, полиэфир в виде нитей -2%
3) Бензин -38.4%, магний - 10%, ПАМ – 26%, нитрат натрия - 15%, полиизобутилен - 3.6%, фенолформальдегидная смола – 7.0%, полиэфир в виде нитей — 1,3% (сверх 100%). Состав для снаряжения огнеметов РПО-3.
4) Бензин -25.6%, красный фосфор - 52%, магний - 8%, нитрат натрия - 12%, полиизобутилен – 2.4%, полиэфир в виде нитей -1.0% (сверх 100%). Состав для снаряжения огнеметов РПО-Д.

Современные дымозажигательные составы стран НАТО:

1) Бензин -27.0%, красный фосфор – 67.6%, бутилметакрилат – 5.4%.
2) Бензин -19.0%, красный фосфор – 40.8%, нитрат натрия – 21.7%, натрий – 13.6%, бутилметакрилат – 4.9%.

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. 230
5. Шидловский А.А. Основы пиротехники М., Машиностроение, 1973.
6. James Smyth Wallace. Chemical analysis of firearms, ammunitions and gunshot residue. CRC Press. 2008. 291p.
7. Services textbook of explosives. Ministry of Defence. For use in the royal NAVY, army service, royal air force. 1972.
8. Патенты:RU2213720, US6627013, US5700974

7.5 Дымовые маскирующие составы

Пиротехнические смеси, образующие при горении устойчивые дымы или туманы. Температура горения 400 – 1000°С. 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 $\mathbf{KClO_3}$), горючее (древесный уголь, крахмал и др.) и дымообразователь (хлорид аммония, нафталин, антрацен и фенантрен) Следует отметить, что нафталин (Т пл. 80.3°С) заметно летуч уже при нормальной температуре, антрацен, фенантрен возгоняются только при темп-ре ок 200°С, 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, себациновой, салициловой и др.). Из-за пониженной эффективности они не могут быть в полной мере использованы для создания дымовых завес, тем не менее смеси на основе терефталевой кислоты уже более 20 лет применяются на практике в США.

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 CO 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, термовозгоночные 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.

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.

Дымовые составы, в которых дымообразующие вещества находятся в готовом виде:

1) Смесь **Ершова** (Использовалась во время 1 мир. войны): **$KClO_3$** –20%, древесный уголь –10%, хлорид аммония –50%, нафталин или антрацен –20%. (содержание в качестве дополнительного дымобразователя нафталина или антрацена компенсирует опасные обменные процессы с образованием нестабильного **NH_4ClO_3** из хлората калия и хлорида аммония и таким образом способствует лучшей устойчивости смеси при хранении)
2) **$KClO_3$** –40-43%, хлорид аммония –43-45%, антрацен –14-16%. Смесь широко используется в отечественных дымовых средствах, например в дымовой гранате РДГ-2, в Болгарии известна под шифром А-13.
3) **$KClO_3$** –40%, хлорид аммония –45%, монтан-воск – 12%, кизельгур – 3%.
4) **KNO_3** –30%, красный фосфор –10%, хлорид аммония –60%.
5) **$KClO_3$** –34.1ч, тиомочевина -10.3ч, бикарбонат натрия – 10.3ч, индустриальное масло – 43.4ч, загуститель – 6.6ч.
6) Нетоксичный дымовой состав для павильонов и интерьеров: **$KClO_3$** –44%, хлорид аммония – 36%, канифоль или монтан-воск – 16%, мел – 4%.
7) Перхлорат аммония – 62%, хлорид аммония – 20%, полибутадиен – 18%. Экспериментальный дымовой состав C28. Смесь была кандидатом для замены металлохлоридных смесей в дымовых гранатах M8 и шашках M4A2 в армии США.
8) Адипиновая кислота –50%, нитроцеллюлоза –15%, **$KClO_3$** –30%, алюминий –5%

Несколько более эффективны смеси на основе терефталевой кислоты, они могут быть использованы непосредственно для создания дымовых завес:

9) Терефталевая кислота - 68%, **$KClO_3$** –18%, сахароза - 14%,
10) Терефталевая кислота - 50%, **$KClO_3$** –13%, сахароза - 27%, нитрат калия - 10%
11) В американских дымовых гранатах M83 и в тренировочных дымовых шашках M8 используется следующий состав на основе терефталевой кислоты: Терефталевая кислота - 57%, **$KClO_3$** – 23%, сахароза - 14%, карбонат магния – 3%, стеариновая кислота -3%, связующее – поливиниловый спирт 1% (сверх 100%, добавляется в виде 4% водного раствора).
12) Более новые составы на основе терефталевой кислоты могут содержать пентаэритрит в качестве дополнительного дымообразователя и пламегасителя. В дымовых гранатах M83-PE используется следующая смесь: Терефталевая кислота – 36.3%, пентаэритрит – 17.9%, **$KClO_3$** – 22.4%, сахароза – 13.6%, карбонат магния – 7.5%, бикарбонат натрия – 1.2% стеариновая кислота - 1%, связующее – поливиниловый спирт 0.8%.

    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, например:

13) 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:

14) В качестве дымообразователя используются хлориды калия и натрия, т.н. составы «КМ»: **Mg** – 20%, **KNO_3** – 20%, **$KClO_4$** -8%, **$KHCO_3$** – 12%, **KCl** -15%, **NaCl** -15%, дициандиамид – 10%.
15) 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°С, 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°С с возгонкой, используется как инсектицид) и **$C_{10}Cl_{12}$** (дехлоран, перхлорпентациклодекан). В некоторых старых дымообразующих составах (времен 1 и 2 мир. войн) в качестве хлороорганических веществ использовали четыреххлористый углерод **CCl_4**, такие смеси (называемые также смесями Берже) 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 в своем составе одновременно гексахлорэтан и цинк 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 считаются не подлежащими продолжительному хранению и 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: **$2Al + C_2Cl_6 + 3\ ZnO = 3ZnCl_2 + Al_2O_3 + 2C$.** 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 - перхлораты аммония, калия.

Металлохлоридные смеси более эффективны, чем смеси с готовым дымообразователем, т.к. хлориды цинка, алюминия способны поглощать влагу из воздуха и частично гидролизоваться, 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, обладают выраженным раздражающим действием, в продуктах сгорания присутствуют хлороорганические вещества, в т.ч. фосген, поэтому рекомендуется использование индивидуальных средств защиты. Образование фосгена характерно, прежде всего, для составов не содержащих или содержащих мало металлического горючего. Зарегистрированы смертельные случаи от отравления такими дымами. Поэтому 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):

1) Смесь Берже, использовавшаяся американцами во время 2 мир. войны в дымовых гранатах тип Е: Тетрахлорметан -45.9%, алюминий (зернистый) – 5.6%, оксид цинка -48.5%.
2) **C_6Cl_6** –34.4%, **Zn** –6.2%, **ZnO** –27.6%, Перхлорат аммония -24%, связующее (ламинак) –7.8%.
3) **Смесь НС тип С: C_2Cl_6** –44.3-48.1%, мелкодисперсный алюминий –4.4-7.7%, окись цинка –42-49%. В частности широко используется смесь состава **C_2Cl_6** –43.53+-0.5%, мелкодисперсный алюминий –9+-3%, окись цинка –46.47+-0.5%. При этом соотношение гексахлорэтана и окиси цинка поддерживается в соотношении 1:1, а количеством алюминия (3-10%) регулируется скорость горения, одна дымовая шашка может снаряжаться составами с разной скоростью горения. **t** нтр 167°С, **t** всп. 193°С. Плотность заряжания 1.6-1.9 г/см^3. Теплота реакции 940ккал/кг. Время горения 9.8 сек/см при 1.6-1.9 г/см^3. Эта смесь используется наиболее широко по сравнению с другими металлохлоридными смесями в армии США и ряда других

стран НАТО. Применяется в дымовых бомбах XMN6, BLU 16B, 105 и 155мм дымовых шашках, дымовых гранатах AN-M8.

4) $C_{10}Cl_{12}$ –30.7%, **ZnO** –34.6%, алюминий – 3.6%, перхлорат аммония -27.6%, связующее (VAAR) –3.5%. **t** нтр 314°С, **t** всп. 363°С. Теплота реакции 1181ккал/кг. Время горения 1.97 сек/см.
5) C_2Cl_6 –46%, силицид кальция – 7-25%(14%), окись цинка – 29-47% (40%). Английский дымовой состав. При сгорании также генерируется $SiCl_4$, во влажной атмосфере образующий дым кремниевой кислоты.
6) C_2Cl_6 –48-56%, цинк – 40-48%, магния оксид – 3%, бихромат калия 1%. Шведский дымовой состав.
7) C_2Cl_6 –51%, цинк –33%, мелкодисперсный алюминий –4%, окись цинка –12%
8) $C_{10}Cl_{12}$ –33.9%, **ZnO** –37.4%, перхлорат аммония -20.5%, связующее (ламинак) –8.2%.
9) 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%.
10) Магний -45-65%, оксид магния -3-7%, гексахлорэтан -30-50%
11) перхлорированный парафин -35%, алюминий -20%, **ZnO -**45% Недостатком этого состава является плохая воспламеняемость.
12) **ZnO -**43%**,** C_2Cl_6 **-**43%**,** титан -14%.
13) 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).
14) C_2Cl_6 –44%, **ZnO** –29%, силицид кальция -18%, поливинилхлорид (ПВХ) -9% Скорость горения 0.56мм/сек.
15) C_2Cl_6 –34%, **Zn** –22%, **ZnO** –8%, нитрат гуанидина –36%.
16) 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%.
17) 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%.
18) C_2Cl_6 –31%, **Zn** –31%, **ZnO** –12%, перхлорат калия –16%, связующее – неопреновый каучук – 10%. Скорость горения на открытом воздухе 1.03 мм/с и 6 мм/с при рабочем давлении. Температура горения 425°С.
19) Цинк -69%, перхлорат калия -19%, гексахлорбензол –12%.
20) 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.
21) Состав без металлов: Перхлорат аммония -34%, хлорид аммония -10.3%, окись цинка –31.3%, полихлоризопреновый каучук –15%, диоктилфталат –9.4%. Скорость горения 1мм/с.
22) Низкотемпературный пластизольный состав: 27% ПХА, 8% хлорид аммония, 35% оксид цинка, 15% ПВХ и 15% диоктилфталат. Компоненты перемешивают в течение 15 мин, а затем нагревают в форме до 150°С и выдерживают при этой температуре в течение 2 часов. В результате получается эластичная шашка, пригодная для изготовления бескорпусных дымовых гранат. Скорость горения 4 дюйма в минуту.
23) Пластизольный состав: ПВХ – 20%, диоктилфталат – 20%, окись цинка – 30%, перхлорат аммония – 25%, гексахлорбензол -5%. Температура выдержки для формирования пластигеля - 145°С.
24) **ZnO** –31.2%, перхлорат аммония –30.0%, хлорид аммония – 14.2%, диоктилфталат – 9.3%, полихлоризопреновое связующее – 15.3%. Современный состав белого дыма, не содержащий гексахлорэтана. Скорость горения 0.7мм/сек.

Составы, хорошо маскирующие в видимой и инфракрасной области спектра (смеси черного дыма).

В таких смесях развиваются более высокие температуры, чем в маскирующих, при этом происходит не возгонка, а неполное сгорание углеродосодержащих компонентов (например нафталина или антрацена) с образованием большого кол-ва сажи:

1) 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.
2) **Mg** -18%, политетрафторэтилен (фторопласт-4 или тефлон) –24%, антрахинон –48%, хлорированный парафин (массовая доля хлора 70%) –10%.

3) Состав, хорошо маскирующий в среднем ИК-диапазоне: **C_2Cl_6** –60%, алюминий -15%, нафталин -10%, калия хлорат –10%, масло индустриальное –5%.
4) **C_6Cl_6** – 71.4%, **Mg** – 17.8%, связующее (винилиденфторид) –8.9%, нафталин – 1.9%. Используется для защиты транспортных средств от оружия с ИК-наведением.
5) **C_6Cl_6** – 66.6%, **Mg** – 19%, связующее (неопреновый каучук) –4.7%, нафталин – 9.7%. Используется для защиты транспортных средств от оружия с ИК-наведением.
6) **C_2Cl_6** – 41%, **Mg** – 12.4%, связующее (винилиденфторид) –13.3%, нафталин – 20%, перхлорированный парафин – 13.3%. Используется для защиты транспортных средств от оружия с ИК-наведением.
7) **C_2Cl_6** –60%, мелкодисперсный магний –19%, Нафталин -21% Скорость горения 4мм/сек.
8) **$KClO_3$** –50%, техн. антрацен –50% (добавление к этому Д.С. 10% газогенерирующей добавки состоящей из нитрата аммония – 75-84%, берлинской лазури – 3-7%, идитола – 6-10%, дициандиамида – 6-18%, графита – 0.5-10% увеличивает маскирующую способность еще на 50%).
9) **C_2Cl_6** –55%, мелкодисперсный магний –19%, антрацен -26%.
10) Тефлон –55, магний –29%, антрацен –16%.
11) 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 менее опасны 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), в целом фосфорный дым более эффективен против ИК средств обнаружения, чем дым металлохлоридных составов. Однако такой дым обладает высоким раздражающим и корродирующим эффектом и наряду с металлохлоридными смесями требуют использования средств индивидуальной защиты. Кроме того смеси на фосфоре обладают значительным зажигательным действием и часто используются для снаряжения комбинированных дымозажигательных боеприпасов.

1) Красный фосфор -51%, марганца диоксид (пиролюзит) –35%, магний -8%, оксид цинка -3%, льняное масло –3%. При поджигании этого состава смесь магния и **MnO_2** 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.
2) Красный фосфор -66%, калия нитрат -16%, магний -12%, связующее -6%.
3) 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%
4) Состав, не содержащий магния: красный фосфор -50%, кальция сульфат -42%, бор -5%, связующее (Viton A) -3%. Скорость горения 2.7мм/сек.
5) Состав **SR622**, не содержащий магния: красный фосфор + масло -46%, кальция сульфат -51.1%, щавелевая кислота (поглотитель влаги и газообразователь) -2.9%. Английский состав для применения на флоте.
6) Красный фосфор 87-91%, фторкаучук – 8-10%, графит – 1-3%. Состав для дымовых гранат, горение происходит за счет кислорода воздуха.
7) Красный фосфор -95%, бутилкаучук - 5%. **t** нтр 460°C, **t** всп. 530°C. Плотность заряжания 1.9-2.2 г/см^3. Время горения 236 сек/см при 1.6 г/см^3. Медленногорящая дымовая рецептура, применяющаяся в странах НАТО в том числе в LAV и LAB-1.

Табл. 46 Сила различных дымовых составов и веществ: (фт²/фунт):

Белый фосфор	4600
Составы на осн. кр. фосфора	3800
$TiCl_4 + NH_3$	3030
SO_3	3000
$HCl + NH_3$	2500
Смесь HC*	2100
$SiCl_4 + NH_3$	1960
$TiCl_4$ (FM)	1900
$SnCl_4$	1860
Смеси Ершова	1500
$HClSO_3$	1400
Смесь Берже**	1400
Смеси типа «S»	460
Мин. масла	200

*- гексахлорэтан, цинк, неорг. перхлорат, аммония хлорид.

**- тетрахлорметан, цинк, хлорид натрия, аммония хлорид, магния карбонат.

Литература: см. далее

7.6 Дымовые сигнальные составы

Для получения **цветных сигнальных дымов** используют Д.С. содержащие орг. красители (напр. антрахиноновые, азиновые, антреновые, ксантреновые 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 дициандиамид 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°C содержат в качестве окислителя гуанидиннитрат и нитроцеллюлозу. Чтобы не допустить воспламенения паров красителя, приводящее к исчезновению цвета используют специальную конструкцию шашки, а в состав вводят охладители и пламегасители (бикарбонат натрия, мел). Основные цвета сигнальных дымов – красный, зеленый, желтый, оранжевый и фиолетовый. При необходимости могут быть созданы рецептуры и других цветов, однако они не очень надежно распознаются на расстоянии и поэтому широкого применения не имеют. Составы американских цветных дымов обычно содержат: Хлорат калия 30+-10%, углеводы – 20+-5%, краситель – 50+-5%, связующее 0-5%.

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°C, не растворим в воде) в соотношении 65/35.

В американских дымовых составах используют следующие красители:

- Disperse Red 9: 1-метиламиноантрахинон.
- Disperse Violet 1: 1,4-диаминоантрахинон.
- Disperse Red 11: 1,4-диамино-2-метоксиантрахинон.
- Solvent Yellow 33: 2-(2'-хинолинил)-1,3-индандион.
- Solvent Green 3: 1,4-ди-р-толуидино-9,10-антрахинон.
- Solvent Red 1: 1-метоксибензоазо-2-нафтол.
- Disperse Red 5: 2-хлоро-2'-метил-4-нитро-4'-N,N-бис(2-гидроксиэтил)азобензол.
- Disperse Blue 79: 4-(2-бромо-4,6-динитрофенилазо)-5-ацетиламино-2-этокси-N,N-бис(ацетоксиэтил)анилин.

Зеленый цвет.

1) **$KClO_3$** -27%, сера – 10.4%, желтый краситель – 4%, benzenthrone -8%, Solvent Green – 28%, натрия бикарбонат – 22.6%. **t** нтр 192°C, **t** всп. 222°C. Плотность заряжания 1.3-1.63 г/см^3. Время горения 21.8 сек/см. Применялся в дымовых гранатах M18, авиационных сигнальных шашках XM177.
2) **$KClO_3$** -25.4%, сера – 10%, Solvent Green – 40%, натрия бикарбонат – 24.6%, связующее – декстрин сверх 100% (в виде 15% водного раствора). **t** нтр 163°C, **t** всп. 190°C. Плотность заряжания 1.3-1.6 г/см^3. Время горения 9.05 сек/см при 0.72г/см^3. Применялся в дымовых гранатах M18.
3) **$KClO_3$** -28.85%, сера – 11.3%, желтый краситель – 5.63%, Solvent Green – 39.45%, натрия бикарбонат – 14.75%. **t** нтр 154°C, **t** всп. 178°C. Плотность заряжания 1.3-1.6 г/см^3. Время горения 3.93 сек/см при 0.76г/см^3. Применялся в 40мм сигнальных шашках.
4) **$KClO_3$** -31.5%, лактоза – 18%, желтый краситель – 4.7%, benzenthrone -9.4%, Solvent Green – 32.9%, магния карбонат – 3.5%. **t** нтр 170°C, **t** всп. 196°C. Плотность заряжания 1.3-1.6 г/см^3. Время горения 6.5 сек/см при 0.8г/см^3. Применяется в 155мм дымовых шашках.
5) **$KClO_3$** -28%, сахароза – 16%, желтый краситель (индантреновый золотисто-желтый) – 5%, benzenthrone -10%, Solvent Green 3 – 33%, натрия бикарбонат – 4%, связующее (Sil-O-Cel) – 4%. **t** нтр 176°C, **t** всп. 185°C. Плотность заряжания 1.16-1.58 г/см^3. Время горения 6.5 сек/см при 0.75-0.85г/см^3. Применяется в сигнальных средствах Мк117.
6) **$KClO_3$** -31%, сахароза – 18.5%, желтый краситель – 15.5%, Solvent Green – 33%, связующее (VAAR) – 2%. **t** нтр 130°C, **t** всп. 151°C. Плотность заряжания 1.3-1.6 г/см^3. Теплота реакции 426ккал/кг. Время горения 0.4 сек/см при 0.76г/см^3. Применяется в сигнальных средствах M65 и сигнальных винтовочных гранатах.
7) **$KClO_3$** -31%, сахароза – 22%, желтый краситель B10 – 10.8%, Solvent Green – 30.7%, связующее (VAAR) – 2% (сверх 100%), асбестовый порошок 2.5%, натрия бикарбонат – 3%. **t** нтр 147°C, **t** всп. 170°C. Плотность заряжания 1.3-1.6 г/см^3. Теплота реакции 390ккал/кг. Время горения 1.97 сек/см при 0.83г/см^3. Применяется в ручных сигнальных средствах M167 и M128A1.
8) **$KClO_3$** -35%, сахароза – 23%, желтый краситель (индантреновый золотисто-желтый) – 12%, Solvent Green 3 – 28%, натрия бикарбонат – 2%. **t** нтр 136°C, **t** всп. 157°C. Плотность заряжания 1.3-1.6 г/см^3. Время горения 2.36 сек/см при 0.86г/см^3. Реактивные парашютные сигнальные средства.
9) **$KClO_3$** -31.8%, лактоза – 16.7%, Solvent Green – 50%, нитроцеллюлоза – 1.5% (8% ацетоновый раствор). **t** нтр 175°C, **t** всп. 195°C. Плотность заряжания 1.3-1.6 г/см^3. Время горения 6.5 сек/см при 0.8г/см^3. Дымовая граната XM64.
10) **$KClO_3$** -32%, лактоза – 18%, Solvent Green – 32.9%, желтый краситель – 4.7%, benzenthrone -9.4%, магния карбонат -3%. **t** нтр 170°C, **t** всп. 195°C. Плотность заряжания 1.3-1.6 г/см^3. Время горения 6.5 сек/см при 0.8г/см^3. 105мм дымовая шашка.

Красный цвет.

1) **$KClO_3$** -26%, сера – 9%, красный краситель – 40%, натрия бикарбонат – 25%. **t** нтр 170°C, **t** всп. 195°C. Плотность заряжания 1.46 г/см^3. Время горения 7.9 сек/см при 0.85 г/см^3, 22.4 сек/см при 1.46 г/см^3. Применялтся в дымовых гранатах M18, авиационных сигнальных шашках XM177.
2) **$KClO_3$** -29.5%, лактоза – 18%, красный краситель – 47.5%, магния карбонат – 5%. **t** нтр 170°C, **t** всп. 197°C. Плотность заряжания 1.36-1.59 г/см^3. Время горения 3.2 сек/см при 0.86 г/см^3. Применяется в 155 мм дымовых шашках M3 и M4.
3) **$KClO_3$** -31.3%, сера – 12.3%, красный краситель – 40.2%, натрия бикарбонат – 14.3%, декстрин – 1.9%. **t** нтр 130°C, **t** всп. 150°C. Плотность заряжания 1.26-1.59 г/см^3. Время горения 5.43 сек/см при 0.56 г/см^3. Применялтся в 40мм сигнальных шашках.
4) **$KClO_3$** -31%, сахароза – 20%, красный краситель – 47%, VAAR – 2%. **t** нтр 136°C, **t** всп. 157°C. Плотность заряжания 1.36-1.59 г/см^3. Применяется в сигнальных средствах M62 и сигнальных винтовочных гранатах.
5) **$KClO_3$** -35%, сахароза – 26.5%, красный краситель – 36%, натрия бикарбонат – 1%, асбестовый порошок – 1.5%. **t** нтр 147°C, **t** всп. 170°C. Плотность заряжания 1.3-1.5 г/см^3. Время горения 0.98 сек/см. Применяется в ручных сигнальных шашках M129A1.
6) **$KClO_3$** -24%, сера – 5%, красный краситель (по MIL-D-3718) – 40%, натрия бикарбонат – 17%, полиэфирная смола - 14%. **t** нтр 134°C, **t** всп. 155°C. Плотность заряжания 1.3-1.5 г/см^3.

Время горения 5.51 сек/см при 0.85 г/см^3. Применялтся в плавающих сигнальных средствах ВМС США.

7) **$KClO_3$** -25.1%, сера – 9.4%, красный краситель – 41.2%, натрия бикарбонат – 21.8%, нитроцеллюлоза – 2.5% (8% р-р в ацетоне). **t** нтр 160°C, **t** всп. 186°C. Плотность заряжания 1.3-1.5 г/см^3. Время горения 5.71 сек/см при 0.79 г/см^3. Дымовые гранаты XM48.
8) **$KClO_3$** -32.1ч, сера – 12.4ч, красный краситель – 37.9ч, натрия бикарбонат – 16.6ч, нитроцеллюлоза – 2.5ч (8% р-р в ацетоне). **t** нтр 151°C, **t** всп. 175°C. Плотность заряжания 1.3-1.5 г/см^3. Время горения 6.5 сек/см при 0.82 г/см^3. 40мм сигнальное средство E25YM675.
9) **$KClO_3$** -29%, лактоза – 18%, красный краситель – 49%, магния карбонат – 4%. **t** нтр 161°C, **t** всп. 190°C. Плотность заряжания 1.3-1.5 г/см^3. Время горения 3.74 сек/см при 0.72 г/см^3. 105 мм дымовые шашки M2.
10) Отечественный дымовой состав: **$KClO_3$** -28%, ДЦДА – 23%, краситель жирорастворимый красный– 46%, тальк + идитол -3%.
11) Литьевой состав: **$KClO_3$** -17.3%, нитрат гуанидина – 25%, красный краситель – 31.8%, глицидиловый эфир пропантриола – 17.2%, глицерин – 6.8%, отвердитель – 1.9%.
12) Литьевой состав для американских дымовых гранат M-18: **$KClO_3$** -30.0%, красный краситель (метиламиноантрахинон + декстрин) – 40%, CX-2639 (эпоксидная смола) – 12.9%, полисульфидный каучук LP-3 – 3.5%, глицерин-диглицидиловый эфир – 3.5%, отвердитель (бензилдиметиламин) – 10.1%.

Желтый цвет.

1) **$KClO_3$** -20%, сера – 8.5%, желтый краситель – 14%, benzenthrone -24.5%, натрия бикарбонат – 33%. **t** нтр 170°C, **t** всп. 196°C. Плотность заряжания 1.33 г/см^3. Время горения 7сек/см при 0.85 г/см^3 и 24.6 сек/см при 1.33 г/см^3. Применялся в дымовых гранатах M18, авиационных сигнальных шашках XM177.
2) **$KClO_3$** -25%, лактоза – 16%, желтый краситель – 18%, benzenthrone -32%, магния карбонат – 9%. **t** нтр 197°C, **t** всп. 227°C. Плотность заряжания 1.22-1.6 г/см^3. Время горения 4.92сек/см при 0.61 г/см^3. 155 мм дымовые шашки M3.
3) **$KClO_3$** -26%, сахароза – 15%, желтый краситель (индантрон золотисто-желтый) – 34%, benzenthrone -18%, натрия бикарбонат – 3%, связующее (Sil-O-cel)- 4%. **t** нтр 170°C, **t** всп. 173°C. Плотность заряжания 1.3-1.6 г/см^3. Дымовые шашки Мк118.
4) **$KClO_3$** -30%, сахароза – 17%, желтый краситель (Vat Yellow 4) – 51%, связующее (VAAR)- 2%. **t** нтр 125°C, **t** всп. 144°C. Плотность заряжания 1.3-1.6 г/см^3. Теплота сгорания – 392ккал/кг. Время горения 1.97сек/см. Дымовые шашки M169 и M64.
5) **$KClO_3$** -31%, лактоза – 10.5%, желтый краситель – 46%, benzenthrone -12.5%. **t** нтр 169°C, **t** всп. 195°C. Время горения 5.9сек/см при 0.77 г/см^3. Дымовые гранаты XM-65.

Фиолетовый цвет.

1) **$KClO_3$** -25%, сера – 9%, фиолетовый краситель – 42%, натрия бикарбонат – 24%. **t** нтр 208°C, **t** всп. 240°C. Плотность заряжания 1.48 г/см^3. Время горения 5.98сек/см при 1.16 г/см^3 и 18.95 сек/см при 1.48 г/см^3. Применялся в дымовых гранатах M18, авиационных сигнальных шашках XM177.
2) **$KClO_3$** -22%, лактоза – 24%, фиолетовый краситель – 47%, магния карбонат – 7%. **t** нтр 182°C, **t** всп. 210°C. Плотность заряжания 1.46 г/см^3. Время горения 1.97сек/см при 0.75 г/см^3. Применяется в 155мм дымовых шашках M3 и M4.

В качестве окислителя для таких смесей также могут быть использованы нитраты, однако такие составы отличаются заметно большей температурой и меньшей скоростью горения, и поэтому требуют использования наиболее термостойких красителей. Например:

1) Нитрат натрия – 25%, древесные опилки -35%, родамин – 40%.
2) **SrO_2**-33%, **$Ba(NO_3)_2$** -5%, **$BaSO_4$** -7.5%, кальция резинат – 4.5%, зеленый краситель – 50%.

Цветные Д.С. с неорганическими красителями:

1) металлохлоридный состав оранжево-желтого дыма (применялся немцами во время 2 мир. войны): **C_2Cl_6** –48%, магний –16%, **Fe_2O_3** –36% смесь гексахлорэтана с порошком железа (68:32) горит медленно и малоактивно, выделяя при горении бурый дым хлорного железа.

Безводное хлорное железо **$FeCl_3$** возгоняется уже при 250°С. На воздухе оно жадно поглощает влагу, образуя кристаллогидрат **$FeCl_3 \swarrow 6H_20$**.

2) Желтый - аммония перхлорат – 25%, полибутадиен с карбоксильными концевыми группами – 15%, иодид свинца – 60% - литьевой состав.
3) Желтый – калия дихромат – 66%, висмута тетроксид – 20%, магний – 14%.
4) Оранжевый: калия дихромат -35%, свинца диоксид -50%, магний – 15%
5) Коричневый: свинца диоксид -35%, меди оксид -50%, магний – 15%.
6) Розовый: кальция силицид: 37%, калия хромат -9%, калия иодат -54%.

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. James C. Eaton etc. Chemical and physical characterization of an experimental white smoke formed from combustion of ammonium perchlorate, ammonium chloride, and carboxy-terminated polybutadiene. US Army biomedical research & development laboratory. 1992. AD-A258751.
7. Arthur W. Garrison etc. Fate of colored smoke dyes. US Army medical research & development command. 1992. AD-A249073
8. James C. Eaton etc. Health effects of hexachloroethane (HC) smoke. US Army biomedical research & development laboratory. 1994. AD-A277838.
9. J. Steven Anthony etc. Characterization of pyrotechnically disseminated terephtalic acid as released from the M8 smoke pot. ERDEC-TR-288. 1995.
10. J. Steven Anthony etc. Chemical characterization of the pyrotechnically disseminated M83-PE smoke grenades. ECBC-TR-299. 2003.
11. George A. Lane and Erwin M. Jankowiak. Colored smoke signals: castable compositions. Proceedings of first pyrotechnic seminar. 1968.
12. Fred L. McIntyre. A compilation of hazard and test data for pyrotechnic compositions. Report ARLCD-CR-80047. ARRADCOM. 1980.
13. Патенты: GB1520601, US4447278, DE2250102, US6612242, BG64003, RU2102689, US4698108, US6414040, US5389308, FR2249590, GB2056632, US4812180, US4697521, PL175269, US4621580, US4238254, US5656794, US4724018, US4968365, US H231, US6558487, US4622899, US6436210, US4129465, US4366010, US4376001, RU2262064, US3724382

7.7 Осветительные составы

Предназначены для освещения больших участков местности.

Содержат окислитель **$NaNO_3$** или **$Ba(NO_3)_2$**. В американских и английских составах в качестве окислителей могут быть использованы 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.). Для повышения световых показателей устаревших составов в них иногда вводили 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 фтористоводородной кислоты, например, фтористый натрий, криолит, фтористый барий и др. Осветительные составы содержат также технологические добавки (напр. масла, предотвращающие пыление мелкодисперсного металла при пр-ве), катализаторы отверждения связующих, добавки защищающие порошкообразный металл от коррозии и одновременно замедляющие горение (стеариновая к-та, стеараты) и др.

При горении ОС образуется яркое белое или желто – белое пламя. Следует отметить, что удельная светосумма составов с магниевым порошком снижается от введения органических веществ гораздо в меньшей степени, 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 составах с алюминием. В качестве цементатора в алюминесодержащих составах целесообразно использовать серу в кол-вах менее 10%, большие кол-ва снижают световые показатели. Однако в любом случае, составы содержащие серу в настоящее время не применяются. 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°С. 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 **$NaNO_3$** считается более целесообразным в плане большей светоотдачи чем **$Ba(NO_3)_2$**, однако **$NaNO_3$** более гигроскопичен и дает пламя с желтым оттенком.

1) **$Ba(NO_3)_2$** –61%, алюминий –22%, сера –13%, **BaF_2** –4%.
2) **$Ba(NO_3)_2$** –57%, магний – 28.5%, алюминий –6.5%, парафин –8%.
3) **$Ba(NO_3)_2$** –76%, алюминий (пудра) –8%, алюминий (порошок) –10%, сера -4%, вазелин –2%.
4) **$Ba(NO_3)_2$** –66%, магний –30%, шеллак –4% Наиболее известный английский ОС.
5) **$Ba(NO_3)_2$** –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) **$Ba(NO_3)_2$** –55%, магний – 40%, ламинак + отвердитель –5%.
7) **$Ba(NO_3)_2$** –38.3%, нитрат калия –25.2%. магний –26.9%, льняное или касторовое масло – 2.9%, парафин -6.7% цвет – белый.
8) **$Ba(NO_3)_2$** –35.6%, нитрат калия –10.4%. магний –38%, воск –13.9%, графит -0.8%, сера-1.3%. цвет – белый.
9) **$NaNO_3$** –37%, магний –24%, сплав магния и алюминия (50:50) -29%, перхлорат лития -5.0% связующее (полибутадиен) –5%. Уд. светосумма 64000 кд-с/г. Скорость горения 2.8мм/сек.
10) **$NaNO_3$** –35%, магний –52%, связующее (полисульфидный каучук - Thiokol) –13%.
11) **$NaNO_3$** –42.7%, магний –50%, связующее (поливинилацетат) –4.5%, окись магния -2.8%.
12) **$NaNO_3$** –27%, магний –49%, глицериндиглицидиловый эфир 7.06%, малеиновый ангидрид – 4.94%, триэтиленгликольдинитрат – 12%.
13) **SR-563 $NaNO_3$** –46%, магний –50%, связующее (литографская олифа) –4%. Время горения 12 сек/дюйм. Световая интенсивность 100000 кд/дюйм^2. Уд. светосумма 35000-40000 кд-с/г. Состав в английских осветительных снарядах.
14) **SR-562 $NaNO_3$** –39%, магний –49%, кальция оксалат – 7%, связующее (литографская олифа) –5%. Время горения 18-20 сек/дюйм. Световая интенсивность 50000-70000 кд/дюйм^2. Уд. светосумма 35000-40000 кд-с/г. Состав в английских осветительных парашютных ракетах.
15) **SR-580 $NaNO_3$** –35.5%, магний –60%, связующее (акароидная смола) –4.5%. Время горения 2 сек/дюйм. Световая интенсивность 350000-400000 кд/дюйм^2. Уд. Светосумма 28000 кд-с/г. Состав в английских осветительных снарядах.
16) **SR-343A $Ba(NO_3)_2$** –40%, магний –50%, кальция оксалат – 5%, связующее (парафин) –5%. Время горения 5 сек/дюйм. Световая интенсивность 46000 кд/дюйм^2. Уд. светосумма 15000 кд-с/г. Осветительный состав в английских осветительных снарядах.
17) **$NaNO_3$** –37.5%, магний –58%, ламинак 4116 –4.5%. **t** нтр 460°С, **t** всп. 544°С. Плотность заряжания 1.74 г/см^3. Теплота реакции 2035ккал/кг. Теплота полного сгорания 2825ккал/кг. Время горения 0.4 сек/см при 0.96 г/см^3, 6.56 сек/см при 2.2 г/см^3, 9.2 сек/см при 2.23 г/см^3. Используется в авиационных осветительных средствах Mk24 и Mk45.
18) **$NaNO_3$** –50%, магний –44%, ламинак 4116 –6%. **t** нтр 414°С, **t** всп. 490°С. Плотность заряжания 1.7-2.2 г/см^3. Теплота реакции 1995ккал/кг. Теплота полного сгорания 3090ккал/кг. Время горения 0.4 сек/см при 0.91 г/см^3, 4.63 сек/см при 2.1 г/см^3. Используется в ручных осветительных ракетах M127A1.
19) **$NaNO_3$** –45%, магний –46%, ламинак 4116 –9%. **t** нтр 431°С, **t** всп. 510°С. Плотность заряжания 2.34 г/см^3. Теплота реакции 1748ккал/кг. Теплота полного сгорания 2835ккал/кг. Время горения 2.56 сек/см при 0.78 г/см^3.
20) **$NaNO_3$** –42%, магний –48%, ПВХ- 2%, ламинак 4116 –8%. **t** нтр 437°С, **t** всп. 517°С. Плотность заряжания 1.78 г/см^3. Теплота реакции 1643ккал/кг. Теплота полного сгорания 2692ккал/кг. Время горения 0.85 сек/см при 0.92 г/см^3, 1.18 сек/см при 1.78 г/см^3. Авиационные осветительные средства.

21) **$NaNO_3$** –44%, магний –44%, ламинак 4116 –12%. **t** нтр 425°C, **t** всп. 502°C. Плотность заряжания 2.34 г/см^3. Теплота реакции 1611ккал/кг. Теплота полного сгорания 2595ккал/кг. Время горения 0.59 сек/см при 0.91 г/см^3. 155мм осветительные снаряды.
22) **$NaNO_3$** –40%, магний –48%, ламинак 4116 –12%. **t** нтр 441°C, **t** всп. 522°C. Плотность заряжания 1.7-2.2 г/см^3. Теплота реакции 1817ккал/кг. Теплота полного сгорания 2925ккал/кг. Время горения 0.98 сек/см при 0.9 г/см^3. 105мм осветительные снаряды.
23) **$NaNO_3$** –47.2%, магний –48.4%, VAAR –4.4%. **t** нтр 440°C, **t** всп. 519°C. Плотность заряжания 2.34 г/см^3. Теплота реакции 1813ккал/кг. Теплота полного сгорания 2818ккал/кг. Время горения 1.96 сек/см при 0.91 г/см^3. Американская сигнальная ракета M49A1.
24) **$NaNO_3$** –54%, магний –36%, VAAR –10%. **t** нтр 415°C, **t** всп. 490°C. Плотность заряжания 1.92 г/см^3. Теплота реакции 1524ккал/кг. Теплота полного сгорания 2660ккал/кг. Время горения 1.8 сек/см при 0.86 г/см^3. Другой вариант состава для американской сигнальной ракеты M49A1.
25) **$NaNO_3$** –36%, магний –55%, ламинак 4116 –9%. **t** нтр 448°C, **t** всп. 530°C. Плотность заряжания 1.57 г/см^3. Теплота реакции 1918ккал/кг. Теплота полного сгорания 2795ккал/кг. Время горения 3.94 сек/см при 0.86 г/см^3, 5.9 сек/см при 1.57 г/см^3. 81мм снаряды M301A2 и 105мм снаряды M314A3 для освещения цели.
26) **$Ba(NO_3)_2$** –49%, нитрат стронция -16.5%. магний –29.5%, нитроцеллюлоза –5%. **t** нтр 425°C, **t** всп. 500°C. Плотность заряжания 1.7-2.2 г/см^3. Теплота реакции 1490ккал/кг. Теплота полного сгорания 2456ккал/кг. Время горения 1.94 сек/см при 0.89 г/см^3.
27) **$NaNO_3$** –53%, алюминий (сферический 6 микрон) –35%, вольфрам (7 микрон) – 7%, полиэфирная смола ламинак 4116 или VAAR – 5%. **t** нтр 564°C, **t** всп. 666°C. Плотность заряжания 1.7-2.2 г/см^3. Время горения 0.8 сек/см при 0.85 г/см^3. Экспериментальный состав для M49A1. Добавка вольфрама улучшает полноту сгорания алюминия.
28) **$NaNO_3$** –20% (мелкий) 10.9% (гранулы), магний –61%, связующее –8.1%. **t** нтр 515°C, **t** всп. 586°C. Плотность заряжания 2.32 г/см^3. Теплота реакции 1814ккал/кг. Теплота полного сгорания 2942ккал/кг. Время горения 2.75 сек/см при 0.94 г/см^3. Авиационные осветительные средства LUU-2B/B.

В качестве дополнительного окислителя могут быть использованы нитросоединения, напр. из патентов известен такой состав:

1) 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.
2) **$NaNO_3$** –28%, магний –50%, связующее (27.1% глицерин диглицидидиловый эфир, 18.9% малеиновый ангидрид, 19.0% этиленкарбонат, 35.0% ДЭГДН) –22%. Световая эффективность – 44700 кд.сек/г, скорость горения 1.25мм/сек. Экспериментальный литьевой состав.

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:

1) Магний-алюминиевый сплав – 41%, нитрат натрия -11%, сульфат кальция -32%, вода – 1%, кальция карбонат -15%.
2) Магний – 40%, нитрат натрия – 13%, сульфат кальция -40%, вода – 7%. Вода добавлялась в готовую смесь для связывания алебастра в гипс.
   Осветительный состав времен 2 мир. войны, горящий под водой:
3) 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:

1) **$NaNO_3$** – 28-38%, магний –54-62%, связующее (полисилоксан) – 3-15%, отвердитель- 0.3-1.5%.
2) **$NaClO_4$** –40-44%, магний – 40-48%, связующее (полиэфирная смола + глицидилметакрилат + этилендиметилакрилат) 12-17%.

3) **$NaClO_4$** – 42%, магний – 42%, полиэфирная смола - 7.75%, глицидилметакрилат - 7.75% + этилендиметилакрилат - 0.5%. Удельная светосумма 50500 кд.с/г
4) **$NaClO_4$** –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%.

В ночных условиях уровень освещенности бывает настолько низким, что даже при использовании приборов ночного видения не удается четко различать объекты наблюдения. В этих условиях применяют специальные пиротехнические составы, дающие при сгорании повышенное количество ИК-излучения и пониженное видимого:

1) Кремний – 10%, Нитрат калия – 70%, уротропин – 16%, эпоксидная смола – 4%. Излучаемая длина волны 0.76мкм.
2) Кремний – 10%, Нитрат рубидия – 60.8%, уротропин – 23.2%, эпоксидная смола + отвердитель – 6%. Излучаемая длина волны 0.79мкм.
3) Кремний – 16.3%, Нитрат цезия – 78.7%, эпоксидная смола – 5%. Излучаемая длина волны 0.8-0.9мкм.

Для осуществления ночной аэрофотосъемки использовали специальные фотоавиабомбы (ФОТАБ), снаряженные смесью окислителя (перхлорат калия, нитрат бария) и металлического горючего. Через некоторое время после сброса происходит подрыв такой бомбы. Данные смеси весьма чувствительны к мех. и тепловым воздействиям и требуют аккуратного обращения. При поджигании сгорают почти мгновенно, в большом количестве могут детонировать с низкой скоростью. Максимальный световой поток достигается обычно через 0.15-0.4 сек после воспламенения. В современных ФОТАБ в целях повышения безопасности, вместо пиртотехнических смесей применяется заряд чешуйчатого порошка алюминия или алюминий-магниевого сплава, порошок распыляется и воспламеняется специальным пиротехническим зарядом.

1) Алюминий – 40%, **$Ba(NO_3)_2$** –30%, **$KClO_4$** –30%. **t** нтр 856°C, **t** всп. 912°C. Плотность заряжания 1.8 г/см^3. Теплота реакции 1790ккал/кг. Теплота полного сгорания 2628ккал/кг. Использовался в американских фотоосветительных средствах: M112A1, M112A3, T9E8, M120, T93, T94. Тротиловый эквивалент смеси -36%.
2) Алюминий – 40%, **$KClO_4$** –60%. **t** нтр 856°C, **t** всп. 912°C. Плотность заряжания 1.14-1.34 г/см^3. Теплота реакции 1802ккал/кг. Теплота полного сгорания 2768ккал/кг. Кроме фотоосветительных средств также используется в светошумовых гранатах и имитаторах разрыва боеприпасов. Тротиловый эквивалент смеси -50%.
3) Алюминий – 40%, **$Ba(NO_3)_2$** –30%, **$KClO_4$** –30%. **t** нтр 762°C, **t** всп. 867°C. Плотность заряжания 1.7 г/см^3. Теплота реакции 1756ккал/кг. Теплота полного сгорания 2761ккал/кг. Использовался в американских фотоосветительных средствах T104. Тротиловый эквивалент смеси -30%.
4) Алюминий – 4ч, Алюминий-магниевый сплав – 45.5ч, **$Ba(NO_3)_2$** –54.5ч. **t** нтр 832°C, **t** всп. 867°C. Плотность заряжания 1.34 г/см^3. Теплота реакции 1602ккал/кг. Теплота полного сгорания 2610ккал/кг.
5) **$NaNO_3$** –30%, магний –70%. **t** нтр 525°C, **t** всп. 620°C. Плотность заряжания 1.65 г/см^3. Теплота реакции 1945ккал/кг. Теплота полного сгорания 3016ккал/кг. Время горения 1.54 сек/см при 1.65 г/см^3.

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. 340
5. Шидловский А.А. Основы пиротехники М., Машиностроение, 1973.
6. Bossie Jackson and Frank Taylor etc. Substitution of aluminum for Magnesium as a Fuel in Flares. Proc of 4th International Pyrotechnics Seminar 1974
7. George A. Lane and Keith Roberson. A comparison of ground and atomized magnesium in pour-cast illuminants. Proceedings of 3-rd international pyrotechnics seminar. 1972.

8. Fred L. McIntyre. A compilation of hazard and test data for pyrotechnic compositions. Report ARLCD-CR-80047. ARRADCOM. 1980.
9. Services textbook of explosives. Ministry of Defence. For use in the royal NAVY, army service, royal air force. 1972.
10. Патенты: US3462325, US4642147

7.8 Сигнальные составы.

Сигнальные составы – пиротехнич. составы, образующие при горении цветное пламя или дым. Различают огневые и дымовые С.С (См. дымовые сигнальные 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 атомы или пары моногалогенидов соответствующих металлов, образующиеся при горении. Эти моногалогениды способны диссоциировать при более высоких температурах, в результате чего в пламени наблюдается линейчатый спектр паров металлов в результате чего степень насыщенности цветом понижается. Поэтому введение в составы большого кол-ва порошков металлов (магний и алюминий) сильно увеличивает яркость пламени, но вместе с тем ухудшает его цветность.

В качестве дополнительного окислителя, улучшающего воспламеняемость и отчасти цветность, зарубежные составы содержат перхлорат калия. Составы на основе хлората калия применялись до конца второй мировой войны, а в настоящее время широко используются в фейерверочных изделиях.

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 метальдегид, 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 он нетоксичен, нелетуч и дешев, является массовым продуктом, при пиролизе ПВХ сразу 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 расстояниях в этом случае становится недостаточно надежной. Излучение пиротехнических составов бывает атомарным и молекулярным. Среди сильных атомарных 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 соединения лития очень гигроскопичны.

Поэтому на практике красными излучателями как правило является монохлорид стронция, зеленого – монохлорид 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) **Mk-1 $KClO_3$** -42%, нитрат стронция –42%, шеллак -16% (Устаревший состав).
2) **Mk-2 $KClO_3$** -64%, карбонат стронция –18%, шеллак -18% (Устаревший состав).
3) **$KClO_3$** -60%, оксалат стронция –25%, идитол -15%.
4) **Mk-13 mod 1 $Sr(NO_3)_2$** -45%, **$KClO_4$** -15%, магний -20.4%, гексахлорбензол -12%, гильсонит (асфальт) –7%, льняное масло – 0.3%, касторовое масло – 0.3%.
5) **Mk-13 mod 2 $Sr(NO_3)_2$** -45%, **$KClO_4$** -25%, магний -17.5%, ПВХ -5%, гильсонит –7.5%. **t** нтр 416°C, **t** всп. 428°C. Плотность заряжания 1.7-2.4 г/см^3. Теплота реакции 1402ккал/кг. Теплота полного сгорания 2416ккал/кг. Время горения 1.18 сек/см при 0.8-0.95 г/см^3.
6) **Mk-66 $Sr(NO_3)_2$** -37%, **$KClO_4$** -15%, магний -29%, гильсонит -14%, связующее –5%.
7) **SR170A: $KClO_4$** -38%, магний -48%, стронция оксалат -10%, льняное масло -4%.

8) **SR91: $Sr(NO_3)_2$** -41%, магний -35%, хлорсодержащее связующее (аллопрен) -20%, льняное масло -4%.
9) **SR297B: $KClO_4$** -30%, магний -50%, стронция оксалат – 10%, акароидная смола – 8%, льняное масло -2%. Время горения 5 сек/дюйм. Световая интенсивность 68000 кд/дюйм^2. Уд. светосумма 13800 кд-с/г.
10) **SR307A: $KClO_4$** -28.5%, перхлорат аммония – 33%, стронция оксалат – 26.5%, акароидная смола – 12%. Время горения 37 сек/дюйм. Световая интенсивность 380 кд/дюйм^2. Уд. светосумма 280 кд-с/г.
11) **$Sr(NO_3)_2$** -43%, **$KClO_4$** -9%, магний -29%, ПВХ -12%, ламинак –7%. **t** нтр 376°С, **t** всп. 444°С. Плотность заряжания 1.7-2.4 г/см^3. Теплота реакции 1437ккал/кг. Теплота полного сгорания 2432ккал/кг. Время горения 0.4 сек/см. Состав для М158.
12) **$Sr(NO_3)_2$** -48%, магний -33%, ПВХ -15%, VAAR –4%. **t** нтр 400°С, **t** всп. 510°С. Плотность заряжания 1.7-2.4 г/см^3. Теплота реакции 1487ккал/кг. Теплота полного сгорания 2575ккал/кг. Время горения 1.97 сек/см при 0.8-0.95 г/см^3.
13) **35-07: $Sr(NO_3)_2$** -66%, магний -14%, гексахлорбензол -14%, идитол (смола сф-0112А) -6%. Скорость горения 1.4мм/с, уд. светосумма 450 кд с/г, чистота цвета 86%.
14) **35-02: $Sr(NO_3)_2$** - 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%.
15) **35-01: $Sr(NO_3)_2$** -60%, магний -17%, ПВХ -16%, резольная смола сф-340А -7%. Скорость горения 1.9мм/с, уд. светосумма 4100 кд с/г, чистота цвета 90%.
16) **$Sr(NO_3)_2$** -52%, магний -20%, ПВХ -15%, орг. связующее (моностирол) -13% (катализатор полимеризации **$SnCl_4$**). Немецкий состав конца второй мировой.
17) **$Sr(NO_3)_2$** -56ч, перхлорат калия -20ч, нитрат натрия -3ч, сера -20ч, асфальт -2ч, техн. добавка (дизельное топливо) -1ч.
18) **$Sr(NO_3)_2$** -47%, магний -47%, ПВХ -4%, льняное масло –2%.
19) **$Sr(NO_3)_2$** -34.7%, **$KClO_4$** -20.5%, магний -24.4%, ПВХ -11.4%, асфальтит –9%.
20) **$Sr(NO_3)_2$** -53.6%, магний -30.4%, ПВХ -16%.
21) **$Sr(NO_3)_2$** -30%, **$KClO_4$** -20%, магний -40%, гексахлорбензол -5%, асфальтит –5%. **t** нтр 510°С, **t** всп. 560°С. Плотность заряжания 1.7-2.4 г/см^3. Теплота реакции 1415ккал/кг. Теплота полного сгорания 2511ккал/кг. Время горения 1.77 сек/см при 0.8-0.95 г/см^3.
22) **$Sr(NO_3)_2$** -34%, **$KClO_4$** -29%, магний -29%, гексахлорбензол -4%, льняное масло – 4%, гильсонит –2% (сверх 100%). **t** нтр 391°С, **t** всп. 411°С. Плотность заряжания 1.7-2.4 г/см^3. Теплота реакции 1406ккал/кг. Теплота полного сгорания 2378ккал/кг. Время горения 0.91 сек/см при 0.8-0.95 г/см^3.
23) **$Sr(NO_3)_2$** -45%, **$KClO_4$** -15%, магний -21%, гексахлорбензол -12%, гильсонит –7%. **t** нтр 401°С, **t** всп. 426°С. Плотность заряжания 1.7-2.4 г/см^3. Теплота реакции 1437ккал/кг. Теплота полного сгорания 2518ккал/кг. Время горения 0.59 сек/см при 0.8-0.95 г/см^3. Альтернативная формула для Mk13 Mod 0.
24) **$Sr(NO_3)_2$** -38ч, **NH_4ClO_4** -15ч, магний -8ч, ПВХ -17ч, стронция оксалат –10ч, силицид кальция – 2ч, стеариновая кислота – 6ч. **t** нтр 414°С, **t** всп. 439°С. Плотность заряжания 1.7-2.4 г/см^3. Теплота реакции 1383ккал/кг. Теплота полного сгорания 2311ккал/кг. Время горения 1.77 сек/см при 0.8-0.95 г/см^3. Сигнальный состав для применения ночью в американских учебных минах Mk 43 Mod 0 и Mk 44 Mod 0.
25) **$Sr(NO_3)_2$** -41%, **$KClO_4$** -22%, магний -23%, гексахлорбензол -6%, гильсонит –8%. **t** нтр 399°С, **t** всп. 418°С. Плотность заряжания 1.7-2.4 г/см^3. Теплота реакции 1178ккал/кг. Теплота полного сгорания 2216ккал/кг. Время горения 2.76 сек/см при 0.8-0.95 г/см^3. Ночной сигнал.
26) **$Sr(NO_3)_2$** -38.3%, **$KClO_4$** -9.9%, магний -29.4%, ПВХ -14.7%, ламинак –6.6%, остаток от анализа - 1.1%. Состав для американской ручной сигнальной ракеты М126А1.
27) Пластизольный состав: Смешивают в течение 15 мин. 10ч порошкообразного ПВХ, 10ч диоктилфталата, 36ч нитрата стронция, 25ч магния. Смесь выдерживают 1ч при 170°С. По охлаждении получается эластичная шашка.
28) **NH_4ClO_4 –** 72.4%, **$Sr(NO_3)_2$** – 10.8%, ПВХ- 2.3%, стеарин – 10.8%, парафин – 3.5%. Бездымный сигнальный состав.

Желтое пламя:

1) **34-01: $Ba(NO_3)_2$** -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%.
2) **34-02: $NaNO_3$** -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%.

3) **34-03: $Ba(NO_3)_2$** -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%.
4) **Mk-118 $Ba(NO_3)_2$** –20%, **$KClO_4$** -21%, магний –30.3%, натрия оксалат -19.8%, асфальтит – 3.9%, связующее -5%.
5) **Mk-115 $Ba(NO_3)_2$** –32%, **$KClO_4$** -17%, магний –19%, натрия оксалат -24%, асфальтит –4%, связующее -4%.
6) **Mk-99 $Ba(NO_3)_2$** –53%, магний –12%, натрия оксалат -15%, гексахлорбензол –10%, ламинак -10%.
7) **SR524: $NaNO_3$** -38%, магний -58%, льняное масло -4%.
8) **SR581: $NaNO_3$** -48%, магний -40%, акароидная смола -4%, эндосперм плодов фителефаса – 8%. Время горения 7 сек/дюйм. Световая интенсивность 91000 кд/дюйм^2. Уд. светосумма 24600 кд-с/г.
9) **$NaNO_3$** -37%, магний -30%, оксалат натрия -30%, связующее -3%.
10) Перхлорат калия –50%, магний –19%, оксалат натрия -15%, гексахлорэтан -7%, асфальтит – 9%
11) **$NaNO_3$** -50%, дициандиамид -40%, нитроцеллюлоза –10%
12) **$Ba(NO_3)_2$** -34%, магний (покрытый 6% льняным маслом) -36%, алюминий –8%, оксалат натрия –20%, льняное масло -1%, касторовое масло –1%.
13) **$KClO_4$**– 50%, оксалат натрия -17%, магний –9%, гексахлорбензол -9%, масло -3%, асфальтит -12%.
14) **$Ba(NO_3)_2$** –29%, магний –26%, **$KClO_4$** -23%, натрия оксалат -13%, гексахлорбензол –5%, гильсонит -2%, льняное масло – 2%. **t** нтр 496°C, **t** всп. 534°C. Плотность заряжания 1.6-2.3 г/см^3. Теплота реакции 1254ккал/кг. Теплота полного сгорания 2176ккал/кг. Время горения 1.18 сек/см при 0.8-0.95 г/см^3.
15) Магний –9%, **$KClO_4$** -50%, натрия оксалат -17%, гексахлорбензол –9%, льняное масло – 3%, асфальт – 12%. **t** нтр 478°C, **t** всп. 510°C. Плотность заряжания 1.6-2.3 г/см^3. Теплота реакции 1296ккал/кг. Теплота полного сгорания 2218ккал/кг. Время горения 0.98 сек/см при 0.8-0.95 г/см^3. Сигнальный состав для применения ночью.
16) **$Ba(NO_3)_2$** –17%, **$Sr(NO_3)_2$** -16%, магний –18%, **$KClO_4$** -17%, натрия оксалат -17%, гексахлорбензол –12%, льняное масло – 3%. **t** нтр 532°C, **t** всп. 629°C. Плотность заряжания 1.6-2.2 г/см^3. Теплота реакции 1114ккал/кг. Теплота полного сгорания 1680ккал/кг. Время горения 8.46 сек/см при 0.85 г/см^3. Сигнальный состав для применения ночью. Используется в AN M44A2.
17) Магний –19%, **$KClO_4$** -50%, натрия оксалат -15%, гексахлорбензол –7%, гильсонит – 9%. **t** нтр 510°C, **t** всп. 546°C. Плотность заряжания 1.6-2.4 г/см^3. Теплота реакции 1149ккал/кг. Теплота полного сгорания 1946ккал/кг. Время горения 4.13 сек/см при 0.8-0.95 г/см^3. Сигнальный состав для применения ночью.
18) **$KClO_4$** –64.7%, магний –12.8%, канифоль-7.8%, оксалат натрия –14.7%.
19) **$NaNO_3$** –50%, магний –30%, монтанвоск –10%, оксалат натрия –10%.

Зеленое пламя:

1) **Mk-2** Ba(NO3)2 –40%, бария хлорат - 50%, шеллак -5%, акароидная смола – 5% (Устаревший состав).
2) **SR193: $Ba(NO_3)_2$** –46%, магний –36%, хлоросодержащее связующее (Alloprene) –18%. Время горения 4 сек/дюйм. Световая интенсивность 26000 кд/дюйм^2. Уд. светосумма 4000 кд-с/г. Современный английский состав.
3) **SR703: $Ba(NO_3)_2$** –15%, перхлорат калия -25%, магний –42%, хлоросодержащее связующее (Alloprene) –12%, олифа -6%. Современный английский состав.
4) **SR477: $BaCl_2$** –10%, перхлорат калия -34%, магний –40%, крахмал –10%, олифа -6%. Время горения 15 сек/дюйм. Световая интенсивность 11500 кд/дюйм^2. Уд. светосумма 6400 кд-с/г.
5) **SR429: $Ba(ClO_3)_2$** –12%, перхлорат калия -30%, магний –48%, лактоза –6%, олифа -4%. Время горения 6 сек/дюйм. Световая интенсивность 48000 кд/дюйм^2. Уд. светосумма 10400 кд-с/г.
6) **SR475:** Перхлорат аммония -43%, **$Ba(NO_3)_2$** –44%, акароидная смола -13%. Время горения 30 сек/дюйм. Световая интенсивность 350 кд/дюйм^2. Уд. светосумма 300 кд-с/г.
7) **Mk-117 $Ba(NO_3)_2$** –22.5%, **$KClO_4$** -32.5%, магний –21%, ПВХ –12%, медь –7%, связующее (эпоксидная смола СХ 7069.7 -80%, полиамин СХ 3842.1 -20%) -5%. Плотность заряжания 1.79 г/см^3. Применяется в сигнальных средствах ВМС США
8) **Mk-116 $Ba(NO_3)_2$** –46.55%, **$KClO_4$** -21.92%, магний –15.28%, ПВХ –13%, связующее -3.25%.

9) **33-01: $Ba(NO_3)_2$** –66%, магний –14%, гексахлорбензол -14%, сф -0112А –6%; Скорость горения 1.9мм/с, уд. светосумма 2300 кд с/г, чистота цвета 75%.
10) **33-02: $Ba(NO_3)_2$** –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%.
11) **$Ba(NO_3)_2$** – 40.1%, **$KClO_4$** -9.5%, магний – 33.6%, дехлоран -12.6%, VAAR – 4.2%. **t** нтр 340°С, **t** всп. 400°С. Плотность заряжания 1.6-1.9 г/см^3. Теплота реакции 1520ккал/кг. Теплота полного сгорания 2317ккал/кг. Время горения 0.4 сек/см. Состав для американских сигнальных звездок.
12) **$Ba(NO_3)_2$** – 22.5%, **$KClO_4$** -22.5%, магний – 35%, ПВХ -13%, ламинак – 7%. **t** нтр 491°С, **t** всп. 510°С. Плотность заряжания 1.7-2.4 г/см^3. Теплота реакции 1018ккал/кг. Теплота полного сгорания 2441ккал/кг. Время горения 0.55 сек/см при 0.85-0.95 г/см^3. Состав для американских сигнальных звездок.
13) **$Ba(NO_3)_2$** –40%, магний –28%, гексахлорбензол -30%, льняное масло –2%.
14) **$Ba(NO_3)_2$** –56%, **$KClO_4$** -6%, магниево-алюминиевый сплав –10%, ПВХ -18%, уротропин –5%, связующее (акароидная смола) –5%.
15) Перхлорат аммония –59.4%, оксалат бария -16.5%, алюминий –13.2%, эпоксидная смола + отвердитель -10.9%**.**
16) **$Ba(NO_3)_2$** -60%, ПАМ -20%, перхлорат аммония -7%, **$KClO_4$** -5%, бария перхлорат –3%, нитроцеллюлоза -5% - мерцающий состав.
17) **$Ba(NO_3)_2$** –56%, магний –16%, ПВХ -21%, монтан-воск –7%.
18) **$Ba(NO_3)_2$** –45%, **$KClO_4$** -16%, магний –26%, гексахлорбензол –7%, окись меди –2%, олифа -2%, гильсонит – 2%. **t** нтр 456°С, **t** всп. 477°С. Плотность заряжания 1.6-1.9 г/см^3. Теплота реакции 1221ккал/кг. Теплота полного сгорания 2317ккал/кг. Время горения 0.59 сек/см при 0.8-0.95 г/см^3. Состав для американских сигнальных звездок.
19) **$Ba(NO_3)_2$** –59%, магний –16%, гексахлорбензол –21%, окись меди –2%, олифа -2%. **t** нтр 516°С, **t** всп. 540°С. Плотность заряжания 1.6-1.9 г/см^3. Теплота реакции 1163ккал/кг. Теплота полного сгорания 2013ккал/кг. Время горения 0.4 сек/см при 0.8-0.95 г/см^3. Состав для американских сигнальных звездок.
20) **$Ba(NO_3)_2$** –66%, магний –15%, гексахлорбензол –15%, медь –2%, олифа -2%. **t** нтр 448°С, **t** всп. 479°С. Плотность заряжания 1.6-2.2 г/см^3. Теплота реакции 1114ккал/кг. Теплота полного сгорания 1946ккал/кг. Время горения 2.17 сек/см при 0.8-0.95 г/см^3. Состав для американских сигнальных звездок.
21) **$Ba(NO_3)_2$** –53%, магний –23%, гексахлорбензол –20%, медь –2%, асфальт -2%. **t** нтр 456°С, **t** всп. 469°С. Плотность заряжания 1.7-2.4 г/см^3. Время горения 1.18 сек/см при 0.7-0.9 г/см^3. Состав для американских сигнальных звездок.
22) **$Ba(NO_3)_2$** –50%, магний - 30%, ПВХ -15%, VAAR – 5%. Состав для американских сигнальных звездок в парашютных сигнальных ракетах **M125A1**.
23) **$Ba(NO_3)_2$** – 46%, магний - 33%, ПВХ - 16%, Ламинак 4116 + отвердитель – 5%. Плотность заряжания 1.6-2.4 г/см^3. Теплота реакции 1333ккал/кг. Теплота полного сгорания 2643ккал/кг. Время горения 0.78 сек/см при 0.7-0.95 г/см^3. Состав для американских сигнальных звездок в парашютных сигнальных ракетах **M125A1**.
24) **$Ba(NO_3)_2$** – 50%, **$KClO_4$** -10%, магний – 20%, ПВХ -16%, асфальт – 4%. **t** нтр 497°С, **t** всп. 513°С. Плотность заряжания 1.7-2.4 г/см^3. Теплота реакции 1102ккал/кг. Теплота полного сгорания 2091ккал/кг. Время горения 1.38 сек/см при 0.85-0.95 г/см^3. Состав для американских сигнальных звездок.
25) **$Ba(NO_3)_2$** –40%, бор -10%, магний –40%, гексахлорбензол -5%, связующее (эпокс. смола или олифа) -5%. Экспериментальный состав с бором. Эффективность 5607 кд*сек/г, чистота цвета -60%.
26) Бесхлорный состав **EDG $Ba(NO_3)_2$** –50%, бор -6%, магний –39%, связующее (эпокс. смола или олифа) -5%.

Синее пламя:

1) **Mk-1 $KClO_3$** -56%, закись меди -13%, хлорид меди I – 22%, шеллак - 7%, стеарин – 2%.
2) **Mk-1 $KClO_3$** -53%, закись меди -14%, аммиачный комплекс сульфата меди – 19%, трисульфид мышьяка -5%, шеллак - 9%. Продукты сгорания очень токсичны.
3) **Mk-1 $KClO_4$** -39.8%, **$Ba(NO_3)_2$** –19.5%, парижская зелень -32.6%, стеарин – 8.1%. Продукты сгорания очень токсичны.

4) **SR405:** Перхлорат калия -48%, лактоза – 22%, основной карбонат меди – 8%, каломель – 22%. Время горения 33 сек/дюйм. Световая интенсивность 200 кд/дюйм^2. Уд. светосумма 171 кд-с/г. Продукты сгорания очень токсичны.
5) **$KClO_3$** -61%, малахит -19%, сера -20% (в настоящее время не применяется).
6) **$KClO_4$** -61%, окись меди -17%, ПВХ -10%, уротропин –6%, декстрин –3%, акароидная смола – 3%. Фейерверочный состав синего огня.
7) Перхлорат аммония –74.2%, стеариновая кислота -11.1%, парафин -3.6%, медная пыль -11.1%.
8) Перхлорат аммония –30%, калия перхлорат –40%, основной карбонат меди -15%, акароидная смола -15%.
9) **$KClO_4$** -68.5%, окись меди -15%, ПВХ - 9%, акароидная смола –7.5%, рисовый крахмал – сверх 100%. Фейерверочный состав синего огня.

Белое пламя

1) **Mk-2 KNO_3** –54%, антимоний –18%, сера-13%, нитрат бария – 13%, декстрин – 2%. (Устаревший состав).
2) **$Ba(NO_3)_2$** –42%, стронция нитрат –11%, магний –25%, алюминий –14%, асфальт -5%, льняное масло -3%. (Устаревший состав).
3) **$Ba(NO_3)_2$** –56%, калия нитрат –11%, фторид бария –6%, алюминий –19%, сера -8%. (Устаревший состав).
4) **$Ba(NO_3)_2$** –66%, алюминий –26%, сера -6%, касторовое масло –2% (Использовался во время 2 мир. войны).
5) **$Ba(NO_3)_2$** -65%, ПАМ -20%, перхлорат аммония -5%, оксалат натрия –3%, нитроцеллюлоза -7%. - мерцающий состав.
6) **$NaNO_3$** –29%, магний –66%, полиэфирная смола ламинак 4116 – 5%. Сигнальный состав белого цвета для американской ручной сигнальной ракеты M127.
7) **$Ba(NO_3)_2$** –42%, нитрат стронция -11%, магний –25%, алюминий – 14%, асфальт – 5%, льняное масло – 3%. **t** нтр 525°C, **t** всп. 621°C. Плотность заряжания 1.7-1.9 г/см^3. Теплота реакции 1407ккал/кг. Теплота полного сгорания 2610ккал/кг. Время горения 1.97 сек/см при 0.93 г/см^3. Состав белого цвета для сигнального кластерного заряда M18A1.

В составах промежуточных цветов используют эффект смешения основных цветов. Способность двойных смесей окислителей напр. **$Ba(NO_3)_2$** и **$Sr(NO_3)_2$** с порошкообразным магнием к пульсирующему горению используют для получения составов, горящих с периодическими вспышками.

В настоящее время получили определенное распространение С.С. на основе нитроклетчатки с добавкой нескольких 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. Основой для таких составов могут послужить, например, списанные баллиститные пороха.

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%.

Сигнальные составы на баллиститной основе:

1) **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%.
2) **Зеленый:** коллоксилин -33.8%, диэтиленгликольдинитрат -27.7%, централит -2.0%, вазелин -0.5%, алюминиево-магниевый сплав -8%, сополимер винилхлорида с винилацетатом –8%, нитрат бария –10%, карбонат бария –10%. Скорость горения 2.4мм/с, сила света 3800кд, чистота цвета 85%.
3) **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%.

4) **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.
5) **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 фейерверочных звездок):

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 сушится. 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.

Литература: см. далее.

7.9 Составы для ИК мишеней-ловушек.

Для противодействия ракетам с инфракрасными головками наведения, используются специальные звездки, генерирующие интенсивный поток инфракрасного излучения. Составы запрессовывают в корпус мишеней - ловушек, которые отстреливают с самолетов или вертолетов. Обычно подобные составы (MTV) представляют собой композиции из порошкообразного магния, политетрафторэтилена и витона-А (сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом, растворимый в орг. растворителях) в качестве связующего. Современные головки ракет с ИК-наведением комплектуются средствами подавления помех,

способными отличать излучение классических MTV-составов от излучения выхлопной струи реактивного двигателя. Для противодействия этим средствам созданы спектрально сбалансированные составы, спектр излучения которых подобен спектру излучения выхлопной струи.

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) 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.
4) Магний – 57.75%, политетрафторэтилен – 18%, диметилфталат – 11.25%, термопластичный сополимер ПВХ с поливинилацетатом -9%, окись железа -3%, графит – 1%. Экспериментальный состав, изготавливаемый экструзией.
5) Магний –54%, политетрафторэтилен –46%, нитроцеллюлоза – 2.6% (сверх 100%). **t** нтр 510°С, **t** всп. 602°С. Плотность заряжания 1.7-2.2 г/см^3. Теплота реакции 1115ккал/кг. Теплота полного сгорания 2245ккал/кг. Время горения 0.4 сек/см при 0.7 г/см^3. Состав для экспериментальной мишени-ловушки, также применялся в сигнальных целях.

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. 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. John A. Conkling Chemistry of pyrotechnics. Basic principles and theory. Marcel Dekker 1985.
9. C. Campbell. Twin Screw Extruder Production of MTTP Decoy Flares SERDP WP-1240. Thiokol Propulsion final report 2005.
10. Shib C. Chattoraj, Theresa A. Drehobl, Clarence W. Gilliam. Disposal of colored flare compositions. Proceedings of 7-th international pyrotechnics seminar. 1980.
11. Fred L. McIntyre. A compilation of hazard and test data for pyrotechnic compositions. Report ARLCD-CR-80047. ARRADCOM. 1980.
12. Services textbook of explosives. Ministry of Defence. For use in the royal NAVY, army service, royal air force. 1972.
13. Патенты: RU2046120, RU2046122, RU1777320, RU2046121, RU2046119, US5044281, US6599379, US4768439, ES2067420, US5472533, FR2154213.

7.10 Трассирующие составы

Пиротехнические составы, оставляющие видимый след траектории полета пуль, снарядов и других 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^2.

Различают огневые и дымовые Т.С. Дымовые ТС 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.

Скорость горения составляет 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:

- иметь прочность, значительно большую, чем все другие виды пиротехнических составов;
- безотказно воспламеняться от соответствующих воспламенительных составов и не воспламеняться от пороховых газов при выстреле;
- 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 литьевые 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.

Красный цвет:

1) **R-257 Mg** -28%, **$Sr(NO_3)_2$** -40%, резинат кальция -4%, стронция оксалат -8%, **$KClO_4$** -20%. Артиллерийский трассирующий состав.
2) **R-284 Mg** -28.2%, **$Sr(NO_3)_2$** -53.7%, ПВХ -18.1%. **t** нтр 488°C, **t** всп. 577°C. Плотность заряжания 2.4-3.0 г/см^3. Время горения 4.72 сек/см при 1.26 г/см^3. Основной трассирующий состав стран НАТО для калибра 5.56мм, 7.62мм, 0.30 и 0.50 калибра.
3) **R-256 Mg** -27%, **$Sr(NO_3)_2$** -33%, резинат кальция -9%, стронция оксалат -5%, перекись стронция -26%. **t** нтр 510°C, **t** всп. 546°C. Плотность заряжания 2.4-3.0 г/см^3. Время горения 3.54 сек/см при 1.18 г/см^3. Трассирующий состав для 0.50 калибра (M1, M10, M17, M20), а также для 0.45 калибра (M26).
4) Магний- алюминиевый сплав -37%, **$Sr(NO_3)_2$** -56%, ПВХ -7%. **t** нтр 529°C, **t** всп. 625°C. Плотность заряжания 2.6-3.6 г/см^3. Теплота полного сгорания 2964 ккал/кг. Время горения 2.36 сек/см при 0.91 г/см^3.
5) **BT-L33 Mg** -36.5%, **$Sr(NO_3)_2$** -43.1%, хлоркаучук -4.8%, шеллак –4.8%, карбонат магния – 4.8%, Viton A -6.0%.
6) **Mg** -30%, **$Sr(NO_3)_2$** -60%, кальция резинат (продукт нагревания канифоли с оксидом кальция) -10% Скорость горения 3.1мм/сек. Удельная светосумма 4400 кд·с/г.
7) **Mg** -25%, **SrO_2** -70%, кальция резинат -5%.
8) **Mg** -42.5%, **$Sr(NO_3)_2$** -46.5%, **$MgCO_3$** -5%, ПВХ –2%, Kynar 9301 (сополимер винилиденфторида, гексафторпропилена и политетрафторэтилена) -4%. Скорость горения 6.2 мм/сек (по другим данным 3.8мм/сек). Удельная светосумма 4570 кд·с/г. Современный состав для использования в трассерах для пулеметных патронов и снарядов калибром до 120мм.
9) **Mg** -45%, **$Sr(NO_3)_2$** -20%, Витон А –12%, Тефлон –20%, сажа –3%. Эта смесь не требует воспламенительного состава, и одновременно используется для уменьшения донного сопротивления в 25 и 90мм снарядах.
10) **Mg** -45%, **$Sr(NO_3)_2$** -17%, Витон А –15%, Тефлон –23%. Эта смесь не требует воспламенительного состава, и одновременно используется для уменьшения донного сопротивления в 25 и 75мм снарядах.
11) **Mg** -40%, **$Sr(NO_3)_2$** -20%, **$NaNO_3$** -5%, ПВХ -5%, витон –5%**,** **BaO_2** -10%, **$KClO_4$** -15%. Трассер для высокоскоростных снарядов малого калибра. Испытан в 25мм снарядах к БМП «M2 Брэдли».
12) **Mg** -46%, **$Sr(NO_3)_2$** -18%, гильсонит -3%, **$KClO_4$** -29%, гексахлорбензол – 4% (В более новых вариантах заменен ПВХ). **t** нтр 421°C, **t** всп. 476°C. Плотность заряжания 2.6-3.6 г/см^3. Теплота полного сгорания 3316ккал/кг. Время горения 2.16 сек/см при 0.95 г/см^3.
13) **Mg** -38%, **$Sr(NO_3)_2$** -42.8%, хлоркаучук -4.8%, шеллак –4.8%, карбонат магния –4.8%, пчелиный воск -4.8%.
14) **Mg** -33.3%, **$Sr(NO_3)_2$** - 51.7, ПВХ – 5.4%, фенол-формальдегидная смола+желтый краситель - остальное.
15) **Mg** -13%, алюминий – 3%, **$Sr(NO_3)_2$** -73, железо – 6%, связующее – 5%. Зажигательно-трассирующий состав времен первой мировой войны.
16) **Mg** -30% (20% МПФ-2 и 10% МПФ-3), **$Sr(NO_3)_2$** -55.5%, стронция карбонат -6%, связующее (олифа) -7%, борная кислота – 1.5%. Чешский трассирующий состав.
17) **Mg** -33.2%, **$Sr(NO_3)_2$** -33.2%, стронция тартрат – 23.9%, гексахлорбензол – 4.3%, стеариновая кислота – 4.3%, сажа – 0.8%. Трассирующий состав повышенной чистоты цвета.
18) **$Sr(NO_3)_2$** -40%, гексахлорэтан – 25%, магний – 33%, олифа – 2.0%.

Желтый цвет:

1) **$Ba(NO_3)_2$** -50.7%, **Mg** -23%, **Na_3AlF_6** -25.4%, связующее -0.9%
2) **$Ba(NO_3)_2$** -41%, **Mg** -43%, оксалат натрия -12%, сера -2%, связующее -2%
3) **$Sr(NO_3)_2$** -40%, **Mg** -33%, фенольная смола -10%, оксалат натрия -17%.

Белый цвет:

1) **BaO_2** -31%, **$Ba(NO_3)_2$** -29%, **Mg** -35%, **SrO_2** -3%, органическое связующее -2%.
2) Цирконий -57%, **$KClO_4$** -38%, поливинилацетат -5%.
3) **$Ba(NO_3)_2$** -49%, **Mg** -36%, орг. связующее -15%
4) **$KClO_4$** -29.3%, **Zr** –68.7%, поливинилацетат –2%. (трассир. состав для малокалиберных пуль)

5) **Mg** -54%, Витон А –16%, Тефлон –30%. Современный состав для использования в трассерах для пулеметных патронов и снарядов калибром до 120мм.
6) **$Ba(NO_3)_2$** -60%, **Mg** -34%, фенольная смола -6%.
7) **BaO_2** -86%, **Mg** -12%, акароидная смола -2%. Состав времен первой мировой войны.

Синий цвет:

1) **$KClO_4$** -8.0%, **Mg** -12%, хлорид меди безводный –16%, **$Ba(NO_3)_2$** -39%, гексахлорбензол – 15%, сера –10%. Состав синего пламени, при горении выделяющий серый дым.
2) **$KClO_4$** -65%, Меди хромат **-**25%, меди резинат –10%.

Зеленый цвет

1) **$Ba(NO_3)_2$** -28%, оксалат бария – 16%, магний – 41%, связующее – 15%. Артиллерийский трассирующий состав.
2) **$Ba(NO_3)_2$** -41.2%, гексахлорэтан – 29.4%, магний – 27.4%, олифа – 2.0%. Трассирующий состав повышенной яркости.

Разработаны составы дающие излучение, в основном, в инфракрасной области спектра. Трассу можно наблюдать через приборы ночного видения:

1) **SrO_2** -34.5%, **BaO_2** -34.5%, **$MgCO_3$** -10%, резинат кальция – 10%, кремний – 1%, **$Ba(NO_3)_2$** -10%. Состав используется в американских трассерах для 20 и 120мм снарядов.
2) **SrO_2** -37.5%, **BaO_2** -37.5%, **$MgCO_3$** -15%, резинат кальция – 10%. Состав используется в американских трассерах для патронов к ручному огнестрельному оружию калибра до 20мм.

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. 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. Fred L. McIntyre. A compilation of hazard and test data for pyrotechnic compositions. Report ARLCD-CR-80047. ARRADCOM. 1980.
8. James Smyth Wallace. Chemical analysis of firearms, ammunitions and gunshot residue. CRC Press. 2008. 291p.
9. Патенты: US3951705, US3677842, RU2203259, US5639984, US5361701, US4528911, US4094711, US4979999, US5472536, GB2004536

7.11 Звуковые и имитационные составы

Составы служащие для создания звуковых эффектов (имитация разрывов боеприпасов, свист имитирующий падения бомб и т.д.)

Для имитации разрыва боеприпасов применяют изделия, начиненные зерненным 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 светошумовых гранат. Для снаряжения разрывных снарядов с белым дымом также может быть использован состав:

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, флуороглюцин, 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:

1) Калия хлорат-73%, галловая кислота – 24%, акароидная смола – 3%. **t** нтр 453°C, **t** всп. 496°C. Плотность насыпная 0.96 г/см3. Теплота реакции 942ккал/кг. Время горения 0.79 сек/см при насыпной плотности. Свистящий имитатор мин-ловушек M119.
2) Калия нитрат -50%, калия пикрат – 50%.
3) Калия перхлорат -70%, калия бензоат – 30%.
4) Калия нитрат -30%, калия динитрофенолят – 70%.
5) Калия перхлорат -72.5%, натрия салицилат – 27.5%.
6) Калия хлорат – 76%, натрия бензоат – 20%, вазелин -3%, окись железа – 1%.
7) Калия перхлорат -75.2%, натрия салицилат – 19.8%, парафиновое масло – 3%, оксид железа – 2%.

Имитационные составы:

1) Калия перхлорат -50%, магний – 17%, сульфид сурьмы (антимоний) – 33%. **t** нтр 562°C, **t** всп. 599°C. Плотность насыпная 1.16 г/см3. Теплота реакции 1042ккал/кг. Теплота полного сгорания 3364ккал/кг. Время горения 0.19 сек/см. Имитатор мин-ловушек M119.
2) Калия перхлорат -35%, магний – 45%, бария нитрат – 15%, бария оксалат – 3%, кальция оксалат – 1%, графит – 1%. **t** нтр 596°C, **t** всп. 637°C. Плотность заряжания и плотность насыпная 1.21 г/см^3. Теплота реакции 1040ккал/кг. Теплота полного сгорания 3641ккал/кг. Время горения 0.19 сек/см при плотности заряжания. Имитатор вспышки при выстреле M110.
3) Калия перхлорат -40%, магний – 34%, алюминий – 26%. **t** нтр 762°C, **t** всп. 810°C. Плотность заряжания и плотность насыпная 1.3 г/см^3. Время горения 0.19 сек/см при 1.3 г/см^3. Имитатор разрыва боеприпасов M115.
4) Дымный порох -91%, чешуйчатый алюминий – 9%. **t** нтр 300°C, **t** всп. 344°C. Плотность заряжания и плотность насыпная 1.09 г/см^3. Теплота реакции 851ккал/кг. Теплота полного сгорания 1828ккал/кг. Время горения 0.9 сек/см при плотности заряжания. Имитаторы разрыва в воздухе артиллерийских боеприпасов M74 и M74A1.
5) Калия перхлорат -64%, сульфид сурьмы – 3.5%, чешуйчатый алюминий – 22.5%, сера -10%. **t** нтр 360°C, **t** всп. 415°C. Плотность насыпная 1.16 г/см^3. Теплота реакции 790ккал/кг. Теплота полного сгорания 2176ккал/кг. Время горения менее 0.1 сек/см. Имитатор мин-ловушек и ВВ M80. Не используется с 70-х годов в связи с опасностью в обращении и несчастными случаями.

Литература:

1. Шидловский А.А. Основы пиротехники М., Машиностроение, 1973.
2. Selcuk Oztap. The pyrotechnic whistle and its applications. Pyrotechnica XI.
3. Fred L. McIntyre. A compilation of hazard and test data for pyrotechnic compositions. Report ARLCD-CR-80047. ARRADCOM. 1980.
4. Патент: US4438700

8.0 Вспомогательные компоненты ВВ и пиротехнических составов.

8.1 Окислители.

Неорганические соли, способные разлагаться при нагревании с выделением кислорода, и придающие способность топливу или пиротехническому составу сгорать без доступа воздуха. Наиболее активными окислителями являются хлораты. Смеси на их основе обладают повышенной чувствительностью к механическим воздействиям. Веществами, сочетающими свойства окислителя и одновременно энергоемкого компонента являются нитрат, перхлорат и динитрамид аммония описанные ранее.

8.1.1 Калия хлорат, бертоллетова 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^3. Под действием кислот отщепляет взрывоопасный диоксид хлора, в присутствии которого многие орг. материалы самовоспламеняются. Один из самых лучших окислителей с низкой температурой разложения. При нагревании может взрываться от сильного

удара, но нечувствителен к КДN°6. 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 смеси 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. Плохо совместим с солями аммония, т.к. в присутствии влаги образуется нестабильный хлорат аммония, однако при содержании большого количества инертного вещества (например антрацена) такие смеси допустимы. 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.

8.1.2 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^3. 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.

8.1.3 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^3. Известен с глубокой древности. Составы на его основе имеют относительно невысокую температуру воспламенения 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.

8.1.4 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^3. Используется в качестве окислителя в осветительных и сигнальных составах желтого цвета. Составы с алюминием трудно воспламеняются.

8.1.5 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^3 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.

8.1.6 Стронция нитрат $Sr(NO_3)_2$

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^3. Используется в пиротехнических составах красного огня (вместе с хлорорганикой).

8.1.7 Стронция пероксид. SrO_2

Бесцветные кристаллы. В холодной воде растворим очень плохо, в горячей начинает разлагаться. **t** пл. 410 °C с разл. Плотность 4.56г/см^3. Сильный окислитель, смеси с орг. веществами чувствительны к удару и трению.

8.1.8 Бария хромат. $BaCrO_4$

Ярко желтые кристаллы. В воде не растворим. Ядовит. Теплота образования -345.6ккал/моль. Плотность 4.498г/см^3. При нагревании не разлагается вплоть до 1000°C, разлагается при плавлении. Применяется как окислитель в малогазовых составах, спичках, а также как желтый пигмент.

8.1.9 Бария пероксид. BaO_2

Белые или серые кристаллы. В воде почти не растворим **t** пл. 450 °C Теплота образования -151.6ккал/моль. Плотность 5.43г/см^3. Сильный окислитель. С орг. соединениями может самовоспламеняться в присутствии влаги. Смеси с орг. веществами чувствительны к удару и трению.

Токсичен. Применяется в воспламенительных составах.

8.1.10 Свинца диоксид, перекись свинца PbO_2

В воде не растворим. **t** разл. 290 °C. Теплота образования -66.3ккал/моль.

Темно-коричневые кристаллы. Плотность 9.38г/см^3. Сильный окислитель. Следует соблюдать осторожность при смешивании с горючими материалами. Используется в терках для спичек, в ударных составах.

8.1.11 Свинцовый сурик Pb_3O_4

Красное порошкообразное вещество. В воде не растворим. Реагирует с кислотами **t** разл. 500 °C. Плотность 9.07г/см^3. Теплота образования -171.7ккал/моль. Применяется в некоторых безгазовых и воспламенительных составах.

8.1.12 Свинца хромат $PbCrO_4$

В воде не растворим. **t** пл. 844 °C Теплота образования -218ккал/моль.

Желтые кристаллы. Плотность 6.02г/см^3. Сильный окислитель, смеси с некоторыми орг. веществами могут самовоспламеняться. Применяется в некоторых безгазовых составах.

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 – Piccatiny 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. Зефиров Н.С. –М. Большая Российская энциклопедия. 1995.
6. Патент: US2375772

8.2 Окрашивающие пламя компоненты пиротехнических составов

В качестве окрашивающих компонентов пиротехнического пламени применяют плохо растворимые в воде соли металлов, дающих характерное окрашивание пиротехнического пламени. Используются, как правило, в паре с интенсификатором свечения.

8.2.1 Криолит Na_3AlF_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.

8.2.2 Натрия оксалат $Na_2C_2O_4$

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^3. 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.

8.2.3 Стронция карбонат $SrCO_3$

Мол. масса 147.63. Бесцветные кристаллы. В воде не растворим и негигроскопичен. Плавится при 1497°С. Плотность 3.7г/см^3. 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.

8.2.4 Стронция оксалат SrC_2O_4

Мол. масса 193.66. Бесцветные кристаллы. В холодной воде практически не растворим, в кипящей растворимость 5г/100мл. Негигроскопичен. Ядовит. Плотность 2.08г/см^3. Из раствора высаживается в виде моногидрата, обезвоживающегося при 150°С. При нагревании выше 400°С 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 смеси на основе хлората калия или перхлоратов. Получают постепенным добавлением щавелевой кислоты в раствор хлорида стронция.

8.2.5 Бария карбонат $BaCO_3$

Мол. масса 197.35. Бесцветные кристаллы. В воде почти нерастворим, негигроскопичен. Плотность 4.43г/см^3. 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.

8.2.6 Бария оксалат BaC_2O_4

Мол. масса 225.36. Бесцветные кристаллы. В воде нерастворим, негигроскопичен, но с водой образует гидраты. Ядовит, раздражает кожу. При нагревании до 346-400°С разлагается до карбоната бария и монооксида углерода. Плотность 2.568г/см^3. Изредка применяется в составах зеленого пламени.

8.2.7 Основной карбонат меди (малахит) $CuCO_3 \bullet Cu(OH)_2$

Мол. масса 221.11. Темно-зеленый кристаллический порошок. В воде не растворим. Плотность около 4.0 г/см^3. Начинает разлагаться до черного оксида меди при 200°С. 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.

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 – 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

8.3 Горючие

Вещества, за счет сгорания которых выделяется энергия в пиротехнической или какой либо другой топливной смеси. Для составления составов цветных огней необходимо использовать те горючие, которые при сгорании дают слабоокрашенное пламя, чтобы частицы сажи не портили окраску.

8.3.1 Гексаметилентетрамин (уротропин, гексамин). $(CH_2)_6N_4$

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°С, 25°С, 50°С, 70°С. При нагревании на воздухе выше 200°С возгоняется с частичным разложением. Плотность 1.27 г/см^3. 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.

8.3.2 Трисульфид сурьмы, Sb_2S_3, антимоний.

Мол. масса 339.7. Темно серое кристаллическое вещество с металлическим блеском. **t** пл. 548°C. Плотность 4.64г/см^3. Растворяется в сульфидах щелочных металлов, в конц. соляной кислоте и в щелочах. Применяется в ударных и в некоторых искрообразующих составах в качестве горючего.

8.3.3 Сера.

Светло-желтый порошок с **t** пл. 113°C. **t** кип. 445°C Плотность 2.07г/см^3. 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.

8.3.4 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^3. 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.

Табл. 47 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

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:

$2KNO_3 + 8Al + 12H_2O \rightarrow 3KAlO_2 + 5\ Al(OH)_3 + 3NH_3$. 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.

8.3.5 Порошок магния.

Широко используется в пиротехнике в качестве металлического горючего. **t** пл. 649 °С. **t** кип. достаточно низка 1107 °С и позволяет ему, при избыточном содержании в смеси, улетучиваться и гореть за счет кислорода воздуха. Плотность 1.74г/см^3. 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

8.3.6 Порошок алюминий-магниевый (ПАМ, магналий)

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^3. В химическом отношении менее устойчив чем алюминий, но более устойчив чем магний, а из-за отрицательной теплоты образования интерметаллидов менее энергоемок чем просто смесь порошков металлов его составляющих.

Теплота образования -48.7ккал/моль при пересчете на **Al_3Mg_4**. 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. 48 Некоторые сорта порошков алюминий-магниевых сплавов.

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

8.3.7 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.

8.3.8 Углерод.

Углерод образует несколько форм, применяющихся в пиротехнике и ВВ.

Уголь древесный.

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. Для искрящихся составов применяется сосновый уголь. Степень обжига регулируется так, чтобы получить уголь содержащий около 75% углерода и имеющий бурый цвет.

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 – 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
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 XLI (1997). №4. с 89.

8.4 Интенсификаторы свечения

Интенсификаторы свечения (или доноры хлора) используются в сигнальных и фейерверочных составах цветного пламени. В паре с цветообразующей добавкой они образуют летучие хлориды, сообщающие пламени характерный цвет. Также применяются в металлохлоридных дымовых смесях, где выполняют роль окислителя по отношению к металлу.

8.4.1 Поливинилхлорид, ПВХ $(C_2H_3Cl)_n$

Пластик белого цвета. Размягчается при 80°С. Начинает разлагаться при 120-160°С 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^3. Растворим в тетрагидрофуране (ТГФ), метилэтилкетоне и циклогексаноне. В ацетоне набухает. В других растворителях нерастворим. Используется в различных цветопламенных составах в качестве донора хлора, раньше – в термопластичных смесевых ракетных топливах.

8.4.2 Поливинилхлорид хлорированный, перхлорвиниловая смола, ПХВ.

Термопластичный продукт хлорирования ПВХ. Мол. масса (50-80)*10^3. Плотность 1.47-1.50г/см^3. Содержание хлора 62-64%. Начинает разлагаться с выделением хлороводорода выше 100-120°С. Хорошо растворим во многих растворителях, например в ацетоне. Донор хлора и одновременно связующее пиротехнических составов, гл. образом дымовых.

8.4.3 Парлон. Хлорированный полиизопропилен.

66%хлора Размягчается при 140°С. Бесцветный порошок, нерастворим в воде и спирте, растворим в ацетоне. Донор хлора и одновременно хорошее связующее пиротехнических составов.

8.4.4 Дехлоран (димер гексахлорпентадиена) $C_{10}Cl_{12}$

t пл. ок. 160 °С. 78.3% хлора. Ядовит. Донор хлора в дымовых, сигнальных и трассирующих составах американского производства.

8.4.5 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^3. 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 составы на ГХЭ и цинке должны храниться в сухом помещении и содержать добавки стабилизирующие цинковый порошок (бихромат калия).

8.4.6 Гексахлорбензол, ГХБ, C_6Cl_6

75% хлора.

Нерастворим в воде и холодном спирте. **t** пл. ок. 230 °С. Начинает разлагаться выше 550°С. Бесцветные кристаллы. Плотность 2.044 г/см^3. 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 – 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

8.5 Органические связующие

Органические связующие бывают природные и синтетические. Природные связующие чаще всего используют в гражданской и развлекательной пиротехнике. Синтетические связующие обычно ориентированы на военное применение, т.к. их качество меньше подвержено колебаниям от партии к партии, а в случае войны их производство легко наращивается. Подавляющее большинство наиболее эффективных связующих являются **полимерами**. Полимеры характеризуются молярной массой от нескольких тысяч до десятков миллионов. В состав молекул полимеров входят тысячи атомов, соединенных химическими связями.

Полимеры по структуре бывают **линейными**, **разветвленными** и **сетчатыми**. Макромолекулы **линейных** полимеров представляют собой открытую линейную цепь или вытянутую в линию последовательность циклов. Макромолекулы **разветвленных** полимеров имеют вид линейной цепи с ответвлениями. **Сетчатые** полимеры — трехмерные сетки, образованные отрезками полимеров цепного строения.

По составу макромолекулы полимеры разделяют на **гомополимеры** и **сополимеры. Гомополимеры** образованы из одного мономера, **сополимеры** — по меньшей мере из двух.

По отношению к нагреванию полимеры делятся на **термопластичные** и **реактопласты.**

Термопластичные полимеры способны обратимо переходить в вязкопластичное состояние при нагревании. Их недостатком является текучесть при повышенной температуре. Типичным примером является полиизобутилен, полиэтилен, мономеры каучуков и др. Свойство термопластичности более характерно для линейных полимеров.

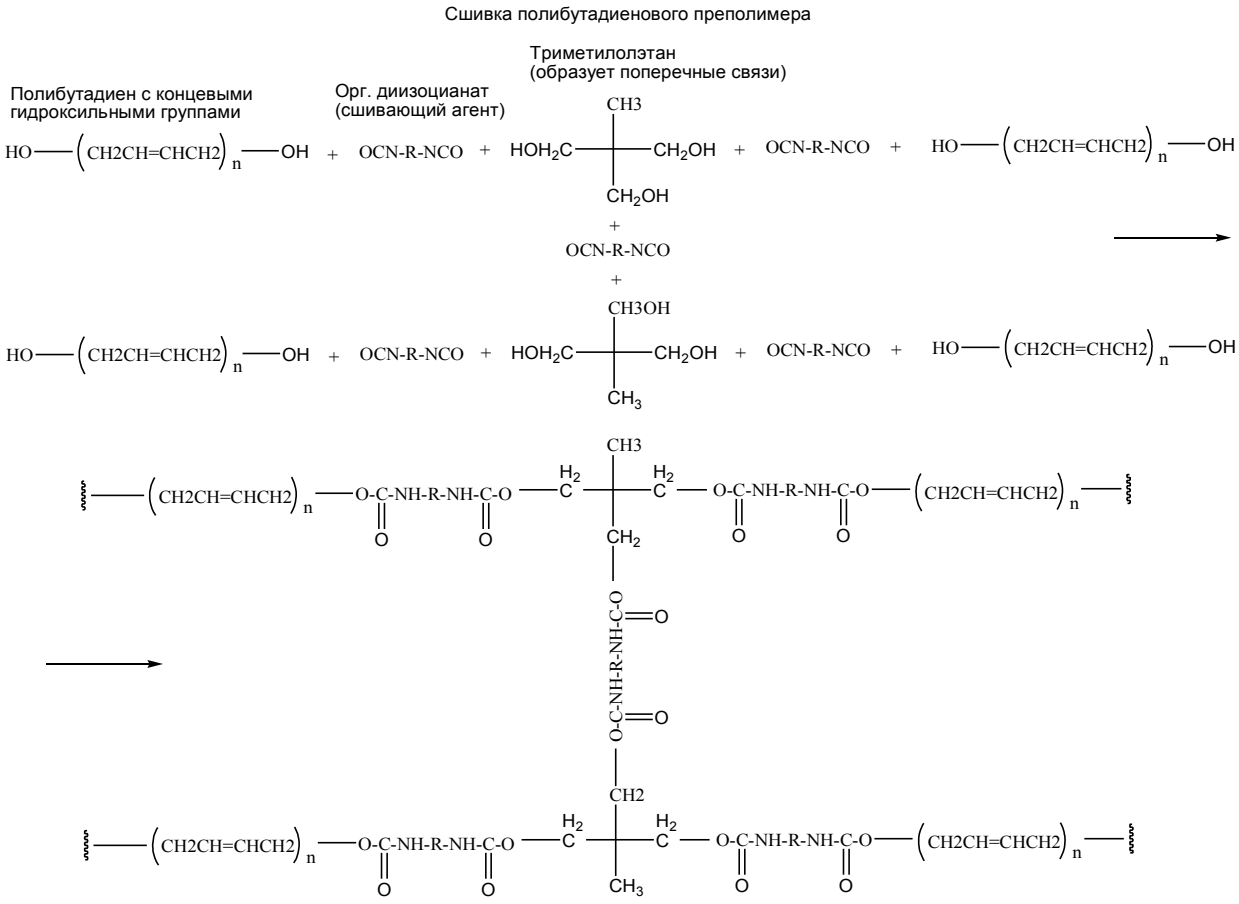
Реактопласты представляют собой более сложные пространственные структуры, необратимо разрушающиеся при нагревании. Типичные реактопласты — сшитый полибутадиен, полиуретаны, полисульфиды, эпоксиды, идитол и пр.

Реактопласты обычно получают путем взаимодействия преполимеров (полимерных молекул линейного строения с химически активными концевыми группами) с отвердителями и модификаторами, в результате происходит сшивка преполимера в необходимую полимерную структуру.

При использовании в качестве преполимера синтетических каучукоподобных мономеров, сшитых органическими изоцианатами, а в качестве модификаторов — полиолов (агентов, образующих поперечные связи) удается получить полимерное связующее, обладающее высокой эластичностью и низкой текучестью. Количество полиола должно быть строго регламентировано. При его слишком малом количестве полимер будет слишком мягким, а при большом — хрупким.

Реактопласты типа фенолоформальдегидных смол не требуют отвердителя, при нагревании они сначала размягчаются, а потом затвердевают.

В последние годы появились новые полимерные материалы, т.н. энергоемкие **термоэластопласты**. При обычной температуре они обладают хорошими эластичными свойствами и низкой текучестью, а при нагревании становятся пластичными, что облегчает их переработку. Такие свойства достигаются за счет чередования в структуре полимера термопластичных и эластомерных блоков



8.5.1 Декстрин $(C_6H_{10}O_5)_n$.

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°С (продукт темно-кремового цвета) или до 100-120 °С 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.

8.5.2 Шеллак

Размягчается при 50-90 °С. Разлагается при 180°С. Нерастворим в воде, но растворим в спирте и ацетоне.

Вырабатывается азиатским червецом паразитирующем на некоторых деревьях, произрастающих в Индокитае. Основным компонентом является тригидроксипальмитиновая кислота $\mathbf{CH_3(CH_2)_{11}(CHOH)_3COOH}$. Условная формула шеллака $\mathbf{C_{16}H_{26}O_4}$. 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.

8.5.3 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 °С. 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.

8.5.4 Кальция резинат (Lime rosin) $Ca(C_{19}H_{29}COO)_2$

Соль кальция и абиетиновых кислот. Светло-желтый аморфный порошок или листочки. Растворим в бензине, амил- и бутилацетате. Нерастворим в воде. 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.

8.5.5 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. Используется преимущественно в фейерверочных составах.

8.5.6 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.

8.5.7 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)

8.5.8 Поливинилацетатная смола, VAAR (Vinyl Alcohol Acetate resin).

Смола на 82% состоящая из звеньев винилацетата и на 18% из винилового спирта. Выпускается в виде 28% раствора в метилацетате. Хорошее связующее с высокой адгезией, используется в американских пиротехнических составах. Имеется информация, что недавно был снят с производства. Выпускался компанией Union Carbide.

8.5.9 Ламинак, Laminac 4116.

Связующее, производимое компанией American Cyanamid Co. Представляет собой подвижную жидкость - сополимер ненасыщенных полиэфиров и стирола. Для отверждения в состав вводят 1-2% перекиси метилэтилкетона (Lupersol DDM) и катализатор отверждения – нафтенат кобальта. Часто используемое связующее в осветительных и сигнальных составах американского производства.

8.5.10 Полиизобутилен, PIB, Vistanex. $[-C(CH_3)_2CH_2-]_n$

Различают полиизобутилен высокомолекулярный и низкомолекулярный. Высокомолекулярный полиизобутилен (в России выпускается под маркой П-200) представляет собой бесцветный каучукоподобный аморфный полимер, кристаллизующийся при большом растяжении. Растворяется в алифатических, ароматических и хлорированных углеводородах. Средняя молярная масса $70\text{-}225 \times 10^3$. Плотность 0.92г/см^3. Т стекл. -70°С. Высокомолекулярный продукт используется в качестве связки в пластичных ВВ в паре с пластификатором, как загуститель некоторых жидких энергоемких материалов. Низкомолекулярный ПИБ обладает мол массой $8.7\text{-}25 \times 10^3$. Плотность 0.88-0.91г/см^3. Т стекл. -68--80°С. Иногда используют в ЭМ в качестве загустителя и пластификатора.

8.5.11 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 **$HO\text{-}(CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2)_n\text{-}OH$**. Сшивается Изофорон диизоцианатом (IPDI) Условная формула сшитого полимера $C_{7.075}H_{10.65}O_{0.223}N_{0.063}$. Теплота образования -0.058МДж/моль. Добавляют лецитин для улучшения перерабатываемости.

8.5.12 Полиэфиры и полиуретаны

Полиэфиры с концевыми гидроксильными группами, применяемые в технологии ракетных топлив и ВВ (сшиваются диизоцианатами с образованием полиуретанов):

1. HTPS - получают полимеризацией диэтиленгликоля с адипиновой кислотой.

Условная формула сшитого полимера $C_{4.763}H_{7.505}O_{2.131}N_{0.088}$. Теплота образования -0.550МДж/моль.

2. HTPE – получают полимеризацией полипропиленгликоля
   Условная формула сшитого полимера $C_{5.194}H_{9.84}O_{1.608}N_{0.194}$. Теплота образования -0.302МДж/моль.
3. HTPA – полиацетилен с гидроксильными кольцевыми группами получают конденсацией бутиндиола и параформальдегида.
   Условная формула сшитого полимера $C_{4.953}H_{8.184}O_{1.843}N_{0.205}$. Теплота образования -0.139МДж/моль.

8.5.13 Полиглицидилазид, GAP.

Свойства преполимера $(C_3H_5ON_3)_n$: Светло-желтая вязкая жидкость. Молярная масса 1.98кг/моль. Плотность преполимера 1.29г/см^3. 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 преполмера полиглицидилазида $HO\text{-}(CH_2\text{-}CH(CH_2N_3)\text{-}O\text{-})_nH$ с гексаметилендиизоцианатом (HMDI), сшитый триметилолпропаном (TMP). Формула сополимера $C_{3.3}H_{5.6}O_{1.12}N_{2.63}$. 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 производился во Франции, США и некоторых других странах.

Впервые был получен в 1972г (Vandenburg) действием азида натрия на полиэпихлоргидрин.

8.5.14 Полиглицидилнитрат, Poly-GLYN, PGN $(C_3H_5ONO_3)_n$

Молярная масса 1000-3000г/моль Светло-желтая вязкая жидкость. Плотность преполимера 1.42-1.46 г/см^3. 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.

8.5.15 Поли-3,3-бис-(азидометил)оксетан, азопентон, BAMO

Свойства преполимера $(C_5H_8ON_6)_n$: Молярная масса 300-5x10^{5}кг/моль. Теплота образования 2.46МДж/кг, температура горения 2020К. Преполимер твердый при комнатной температуре, поэтому его сополимеризуют с тетрагидрофураном (ТГФ) - его свойства: $HO\text{-}(C_5H_8N_6O)_n\text{-}(C_4H_8O)\text{-}H$ n=10.4, m=6.9. Плотность 1270кг/м^3. Теплота образования 1.19МДж/кг, температура горения 1520К. На практике часто применяют сополимер BAMO с AMMO 3-азидометил-(3-метил)оксетаном из-за лучших механических свойств и меньшей температуры стеклования.

Конечный полимер это сополимер BAMO сшитый гексаметилендиизоцианатом (HMDI) и триметилолпропаном (TMP).

8.5.16 NIMMO 3-нитратометил-3-метилоксетан.

Светло-желтая очень вязкая жидкость. PolyNIMMO $H\text{-}(\text{-}OC_5H_9O_3N)n\text{-}OH$ Молярная масса 2000-15000г/моль. Плотность преполимера 1.26г/см^3. 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 эфирата.

Используется как энергоемкое связующее в новейших ракетных топливах и порохах для боеприпасов пониженной уязвимости.

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 – 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
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.

6. J.P. Agrawal. Recent trends in high-energy materials. Prog. Energy Combust. Sci. Vol 24. pp 1-30. Pergamon 1998
7. Arthur Provatas. Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations. A Review of Recent Advances. DSTO-TR-0966

8.6 Пластификаторы

Пластификаторами называют нелетучие жидкие вещества, способные при введении в полимер, делать его более мягким за счет межмолекулярного взаимодействия активных групп пластификатора и связующего, а также облегчать переработку неотвержденного полимера, уменьшая его вязкость. Энергоемкие пластификаторы также повышают общее энергосодержание взрывчатой смеси или твердого топлива.

8.6.1 Дибутилфталат, ДБФ, DBP C6H4(COOC4H9)2

Бесцветная жидкость. Растворяется в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, ацетоне и т.д. Растворимость в воде 0.1%. **t** пл. -40°C, **t** кип. 340°C, **t** всп. 175°C. Плотность 1.047г/см^3. Теплота образования -843кДж/кг. Применяется как пластификатор полимеров, каучуков и нитроцеллюлозы.

8.6.2 Дибутилсебацинат, ДБС, DBS C4H9OCOCH2(CH2)6CH2COOC4H9

Бесцветная жидкость. Растворяется в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, ацетоне и т.д. Растворимость в воде 0.005%, воды в ДБС – 1.6%. **t** пл. -12°C, **t** кип. 345°C, **t** всп. 183°C. Плотность 0.936г/см^3. Применяется как пластификатор полимеров, каучуков и нитроцеллюлозы.

8.6.3 Диоктилфталат, ДОФ, DOP, C6H4(COOC8H17)2

Бесцветная жидкость. Растворяется в бензине, хлороформе и т.д. Смешивается с минеральными маслами. В воде не растворяется. **t** пл. -54°C, **t** кип. 385°C. Плотность 0.978г/см^3. Теплота образования -1122кДж/кг. Применяется как пластификатор полимеров, каучуков и нитроцеллюлозы.

8.6.4 Диоктилсебацинат, ДОС, DOS, (CH2)8(COOC8H17)2

Прозрачная желтая жидкость. Растворяется в бензине, хлороформе и т.д. Смешивается с минеральными маслами. В воде не растворяется. t пл. -55°C, t кип. 248°C (9 мм рт. ст.). Плотность 0.913г/см^3. **t** всп. 213°C. Применяется как пластификатор полимеров, каучуков.

8.6.5 BNDPA/F

Эвтектическая смесь бис-(2,2-динитропропил)формаля и бис-(2,2-динитропропил)ацеталя в соотношение 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^3. Теплота образования -827кДж/кг.

8.6.6 1,5-диазидо-3-нитразапентан, DIANP, DADZP, DANPE $O_2NN(CH_2CH_2N_3)_2$

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^3. Теплота образования +129ккал/моль, по другим данным +554кДж/кг. Экзотермическое разложение согласно DTA 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.

8.6.7 Бис-(2-фтор-2,2-динитроэтил)-формаль, ФК, FEFO $[FC(NO_2)_2CH_2O]_2CH_2$

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^3. 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)-формаля, получаемого в свою очередь щелочным гидролизом бис–(тринитроэтил)формаля. Производится в США, России и Китае.

8.6.8 N-(n-бутил)-N-(2-нитроксиэтил)нитрамин, бутилнитратоэтилнитрамин, Bu-NENA C_4H_9-N(NO_2)-$C_2H_4ONO_2$

Бесцветная жидкость. **t** пл. -9°C, Плотность 1.22г/см^3. Теплота образования -140кДж/кг. Получают этоксилированием бутиламина и последующим нитрованием смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида. Энергоемкий пластификатор в некоторых LOVA-порохах

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. Rinato 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. Химическая Энциклопедия- в 5-ти томах/ Гл. Ред. И.Л. Кнунянц Изд-во «Большая Российская Энциклопедия» М. 1998.
6. Патент EP0120668

Алфавитный указатель

А

A-IX-1....182
A-IX-2....182
A-IX-3....182
АДНА....170
азид натрия....35
азид бария....34
азид кадмия....39
азид меди....39
азид свинца....36
азид серебра....38
азид стронция....34
азиды неорганические....34
азиды органические....40
3,3'-азобис-(6-амино-1,2,4,5-тетразин)....161
азопентон....299
азотетразола основная свинцовая соль....44
азотнокислый аммоний....164
акароидная смола....298
Акваналы....210
Акваниты....210
Акватолы....210
алифатические нитросоединения....138
алюминий-магниевого сплава порошок....294
алюминия порошок....293
алюмотол....177
5-(4-амидино-1-тетразено)тетразола моногидрат....43
7-амино-4,6-динитробензофуроксан....150
аминонитробензодифуроксан....150
3-амино-5-нитро-1,2,4 триазол....160
7-амино-4,5,6-тринитробензофуроксан....151
амматолы....178
Амматолы....201, 204
аммиачная селитра....164
аммиачно-селитренные ВВ....14
аммиачноселитренные ВВ....201
Аммоксил....203
Аммоналматрит....220
Аммоналы....201, 205
Аммонекс-1....207
аммониевая соль 3,5 динитро -1,2,4 триазола....160
Аммониты....201, 202
аммониты АТ....202
аморфные ВВ....184
антимоний....293
Апрол....146
ароматические нитросоединения....60
артиллерийские пороха баллиститные....230, 231
артиллерийские пороха нитрогуанидиновые..230, 232
артиллерийские пороха пироксилиновые....230, 231
АС....164
АСВВ....201
Астролиты....219
Ацетиленид серебра....56
ацетиленида серебра с нитратом серебра комплекс. 56
ацетилениды....56
ацетилениды меди....56
ацетона диперекись 52
Ацетона тетрациклопероксид....54
ацетона триперокcид....52

Б

баллиститных порохов технология изготовления . .236
баллистического маятника метод....20
баронал....178
баротол....178
бензо-трис-(1,2,5-оксадиазол-2-оксид)....149
бензотрифуроксан....149
бертоллетова соль....289
беспламенные топлива....230, 234
бис – (тринитроэтил) мочевина....141
бис – (тринитроэтил)нитрамин....142
бис-(2-дифторамино-2,2-динитроэтил)нитрамин....148
бис-(2-фтор-2,2-динитроэтил)-формаль....300
бис-(2,2-динитропропил)ацеталь....300
бис-(2,2-динитропропил)формаль....300
3,4-бис(4-нитрофуразанил-3)-фуроксан....154
2,6-бис(пикриламино)-3,5-динитропиридин....88
бис-(2,4,6-тринитрофенил)-диазен....83
бис-(тринитроэтил)карбонат....145
бис–(тринитроэтил)формаль....145
бис–[N-(тринитроэтил)нитрамино]этан....143
N,N-бис(тринитроэтил)этилендинитроамин....143
бициклооктоген....114
Бластин....220
бризантность....18
бризантность в стальных кольцах....18
бризантность по выбоине в стальной пластинке....19
бризантность по Гессу....18
бризантность по Касту....19
бризантность по песочной пробе....19
бризантные ВВ....9
БТФ....149
БТЭМ....141
1,2,4-бутантриолтринитрат....133
бутилнитратоэтилнитрамин....301
N-(n-бутил)-N-(2-нитроксиэтил)нитрамин....301
БЦО....114

В

вакуум-тест....25
верхний предел....23
вещество «Б»....142
вещество «Н»....143
вещество «Циркон»....48
вещество А1....152
вещество АБ....148
вещество И-2....157
вещество К....145
вещество М....143
вещество О....144
вещество ФК....300
взрывчатые вещества....10
вода в масле....212
водно-суспензионный метод....181
водно-эмульсионный метод....181
Водонаполненные АСВВ....201, 209
воспламенительные составы....257
воспламеняющие составы для термитов....261
ВС-6Д....196
высокоазотные энергоемкие вещества....161

Г

газовые замедлительные составы....262
ГДКА....40
3,3,6,6,9,9-гексаметил-1,2,4,5,7,8-гексоксонан....52
гексаметилентетрамин....99, 292
гексаметилентрипероксиддиамин....54
гексамин....99, 292
гексанитроазобензол....83
гексанитробензол....62
гексанитробифенил....79
гексанитрогексаазаизовюрцитан....120
2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.05,9.03,11]додекан....120
гексанитродифениламин....80
гексанитродифенилсульфид....82
гексанитрозобензол....149
гексанитростильбен....83
3,4,8,9,12,13-гексаокса-1,6-диазабицикло[4,4,4]тетрадекан....54
гексатол....173
гексахлорбензол....296
гексахлорпентадиена димер 295
гексахлорэтан....295
гексид....82
гексил....80
гексит....80
гексоген....95
гексопласт ГП-87К....194
гекфол....182
2,4,6,2,4,2,4-гептанитротрифениламин....87
гидразиндикарбоназид....40
гидразиннитроформат....172
5-гидразинотетразолртути II перхлорат 48
7-гидроксиламино-4,6-динитро-4,7-дигидробензофуроксанид калия 58
глиоксальуреид....112
глицеринтринитрат....129
глюкоза....294
ГМТД....54
ГНАБ....83
ГНДС....82
ГНС....83
горение....9, 10
горючие....292
Граммоналы....205
граммониты....202
граммопоры....221
граммотолы....204
Гранипоры....221
гранитолы....202
граница аномального горения....226
Гранулиты....207
гранулотол....213
Гранэмиты....213
графит....295
гремучая ртуть....32
гремучее серебро....34
гремучей кислоты соли....32
гремучий студень....217
Громобой....203
гуаргам....298
гуаровая камедь....298
ГХБ....296

Д

давление взрыва....22
давление детонации....17
дазин....116
ДАНФ....51
ДАПТ....99
ДАТБ....73
ДБС....300
ДБФ....300
Декамон....207
декстрин....297
детонация....9, 10
Детониты....218
дефлаграция....14, 206
дехлоран....295
1,5-диазидо-3-нитразапентан....300
диазинаты....41
диазодинитрофенол....51
диазосоединения....50
3,3′-диамино-4,4′-азоксифуразан....152
3,3′-диамино-4,4′-азофуразан....153
1,1-диамино-3,3,5,5,7,7-гексаазидоциклотетрафосфазен....41
3,3′-диамино-2,2′,4,4′,6,6′-гексанитродифенил....84
5,7-диамино-4,6-динитробензофуроксан....150
2,5-диамино-3,6-динитропиразин....156
2,6-диамино-3,5-динитропиразин....157
2,6-диамино-3,5-динитропиразин-1-оксид....157
1,1-диамино-2,2-динитроэтилен....146
1,1-диамино-3,3,5,5-тетраазидоциклотрифосфазен. 41
3,6-диамино-1,2,4,5-тетразин-1,4-диоксид....161
1,3-диамино-2,4,6-тринитробензол....73
диацетилпентаметилентетрамин....99
дибутилсебацинат....300
дибутилфталат....300
ДИНА....116
Динамиты....216
Динамоны....201, 206
Динафталит....202
динитразовой к-ты аммониевая соль 170
динитрамид аммония 170
динитрамид гуанилмочевины 171
динитрат этилендиамина....166
1,1′-динитро-3,3′-аза-1,2,4-триазол....159
динитроазидофенолы....41
3,3′-динитро-4,4′-азоксифуразан....153
динитроанизол....179
1,3-динитробензол....60
4,6-динитробензол-2-диазо-1-оксид....51
4,6-динитро-7-гидрокси-7-гидробензофуроксанид калия 57
1,4-динитрогликолурил....111
1,4-динитроглиоксальуреид....111
1,2-динитрогуанидин....109
5,7-динитро-5,7-диаза-1,3-диоксобицикло[3.3.0]октан-2-он....123
динитродиазатетраоксоизовюрцитан....122
4,4′-динитро-3,3′-диазенофуроксан....154
динитродиметилоксамид....110
4,4′-динитро-3,3′-дифуразан....153
3,3-динитродифуразановый эфир....153
динитродиэтиленгликоль....132
динитрозопентаметилентетрамин....163

2,4-динитроимидазол....155
ди-(2-нитроксиэтил)-нитрамин....116
динитромочевина....119
динитронафталин....78
β,β'-динитрооксидиэтилнитрамин....116
динитропентаметилентетрамин....104
1,4-Динитропиперазин....116
4,10-динитро-2,6,8,12-тетраокса-4,10-диазатетрацикло-додекан....122
3,5-динитро-1,2,4-триазол....160
3,5 динитро -1,2,4 триазола аммониевая соль 160
2,4-динитрофенилдиазония перхлорат....52
1,4-динитрофуразано-[3,4-b]пиперазин....154
4,6-динитрохинондиазид-2....51
динитроэтиленгликоль....131
N,N'-динитроэтилендиамин....105
динитроэтиленмочевина....106
диоксид свинца 291
диоктилсебацинат....300
диоктилфталат....300
дипикрамид....84
дипикриламин....80
дитринитроэтилкарбамид....141
дитринитроэтилнитрамин....142
дифференциально-термический анализ....25
диэтанолнитраминдинитрат....116
диэтиленгликольдинитрат....132
ДНБ....60
ДНН....78
ДНПТ....163
ДОГ....178
ДОГА....178
додеканитрокватерфенил....86
ДООк....178
ДОС....300
ДОФ....300
ДПТ....104
Дунарит 1....194
Дунарит 2....194
ДХД....51
дымовые маскирующие составы....268
Дымовые сигнальные составы....273
дымозажигательные составы....268
ДЭГДН....132

Ж

жидкие ВВ....196
жидкие метательные ВВ....223

З

Зажигательные составы....266
заливка вибрационную....173
заливка кусковая....173
заливка свободная 173
Замедлительные составы....262
звуковые составы....288
зерногранулиты....202

И

Игданиты....207
идитол....298
имитационные составы....288
индивидуальные ВВ....13,59
инициирующая способность....30
инициирующие ВВ....9, 30
интенсификаторы свечения....295
иониты....218
Ифзаниты....210

К

К-6....118
калиевая селитра....290
канифоль....297
Капсюльные составы....252
Карбатолы....201, 204
карбонат бария 292
карбонат меди основной 292
карбонат стронция 292
кето-бициклооктоген....114
Кимит....211
кислородный коэффициент....10
коллоидные ракетные топлива среднего энергетического уровня....230, 233
коллоксилин....134
комплекс состава (NH4)2[Fe(NT)4(H2O)2]....49
комплексные соединения....46
крахмал....294
крезолит....71
криолит....291
критический диаметр....11, 13
ксилил....67
ксилит....67

Л

лактоза....294
ламинак....298
ЛД-70....195
лиддит....70
литьевые смеси....14, 172
ловушки радикалов....181
ЛП-30Т....190

М

магналий....294
магния порошок 294
малахит....292
малогазовые воспламенительные составы....259
малогазовые замедлительные составы....262
маннитолгексанитрат....128
Мансит....203
масло в воде....212
медленногорящие топлива....230, 234
мелинит....70
мертвой запрессовки эффект....31
метательная способность....20
1-метил-3,5-динитро-1,2,4-триазол....161
метилендинитрамин....123
2-метил-5-нитротетразол....46
метилпикрат....68
1-метил-2,4,5-тринитроимидазол....156
N-метил-N-тринитроэтилнитрамин....143
метод пасты....181
метриолтринитрат....136
МС....174

Н

накольные составы....252
напалмы....267
натриевая селитра....290
НГЦ....129
нижний предел....23

низкотемпературные топлива.....230, 234
нитрамин.....93
3-нитрамино-4-нитрофуразан.....151
нитрамины.....92
нитрат стронция.....290
нитрат аммония.....164
нитрат бария 290
нитрат гидразина.....167
нитрат гуанидина.....165
нитрат калия 290
нитрат метиламина.....167
нитрат мочевины.....165
нитрат натрия 290
3-нитратометил-3-метилоксетан.....299
нитраты целлюлозы.....134
нитробензофуроксаны.....148
нитрование.....28
нитрогликоль.....131
нитроглицерин.....129
нитроглицериновые ВВ.....216
нитрогуанидин.....107
нитрозогуанидин.....50
нитрозосоединения.....162
нитроизобутантриолтринитрат.....137
нитроизобутилглицеринтринитрат.....137
2-нитроимино-5-нитро-гексагидро-1,3,5-триазин...118
нитрокарбамид.....110
нитроклетчатка.....134
нитрокрахмал 135
нитролит.....68
нитроманнит.....128
нитрометан.....138
нитромочевина.....110
нитропентаглицерин.....136
нитропоры.....221
нитротетразолат ртути.....44
нитротриазолон.....158
нитроформ.....138
нитроцеллюлоза.....134
нитроциклодекстрин.....136
1-(2-нитроэтил)- 3,5 динитро -1,2,4-триазол.....161
нитроэфиры.....126
новые и перспективные ВВ.....26
нонанитротерфенил.....86
2,2′,2″,4,4′,4″,6,6′,6″-нонанитротрифениламин.....87
НТФА.....87
нуклеофильное нитрование.....29
НФФ.....154
НЦ.....134

О

octorane.....185
обжатие медного крешера.....19
обратная эмульсия.....212
объем продуктов взрыва.....21
объемно-детонирующие заряды.....197
окислители.....289
оксалат бария.....292
оксалат натрия 291
оксалат стронция.....292
N-оксид.....157
оксизин.....183
5-оксо-3-нитро-1,2,4-триазол.....158
октанит.....86
октанитро-диазаоктан.....143
Октанитрокубан.....147
2,2'',4,4',4'',6,6',6''-октанитро-мета-терфенил.....86
октоген.....100
октол.....176
ОКФ.....183
окфол.....183
ОЛА-29Т.....190
ОЛА-8Т.....190
ОМА.....183
осветительные составы.....276

П

ПАМ.....294
панкласты.....196
парлон.....295
пастообразные ВВ.....195
ПВВ-4.....193
ПВВ-5А.....193
ПВВ-7.....193
ПВХ.....295
пентааммин-(5-нитротетразолато-N2) кобальта III перхлорат.....48
пентааммин-(5-цианотетразолато-N2) кобальта III перхлорат.....47
пентанитрофенилазид.....92
пентаэритрит.....128
пентаэритриттетранитрат.....126
пентолит.....176
пентрит.....126
пентритол.....176
Пераммон.....220
перекиси органические.....52
перекись ацетона.....52
перекись свинца.....291
перепрессовка.....31
Пермон-1.....207
пероксид стронция 291
пероксид бария 291
перхлорат аммония.....168
перхлорат гидразина.....169
перхлорат гуанидина.....169
перхлорат калия 290
перхлорат метиламина.....169
перхлоратные ВВ.....220
перхлорвиниловая смола.....295
пикрамид.....59
пикрат аммония.....72
3-пикриламино-1,2,4-триазол.....92
пикрилсульфид.....82
пикрилхлорид.....58
пикриновая кислота.....70
пикрит.....107
Пирамекс ХК.....194
пирин.....88
Пирогели.....267
пироксилин.....134
пироксилиновых порохов технология производства 236
пиротехнические составы.....9, 251
пламегасители.....14
пластизольные ВВ.....189
пластит-4.....193
пласты.....191

пластификаторы....300
пластичные ВВ....191
плотность ВВ....15
плотность монокристалла....15
плотность насыпная....15
плотность порохов....226
победиты....218
поли-3,3-бис-(азидометил)оксетан....299
полибутадиен....298
поливинилацетатная смола....298
поливинилхлорид....295
поливинилхлорид хлорированный....295
полиглицидилазид....299
полиглицидилнитрат....299
полиизобутилен....298
полимеры....296
полиуретаны....298
полиэфиры....298
пороха....9, 222
пороха JAX....247
пороха артиллерийские для боеприпасов пониженной уязвимости....247
пороха баллиститные....229, 230
пороха бездымные....223
пороха двухосновные....229, 230
пороха для ручного стрелкового оружия....230, 231
пороха дымные....249
пороха коллоидные....223, 227
пороха кордитные....229, 230
пороха нитроцеллюлозные....223
пороха одноосновные....229, 230
пороха пироксилиновые....229, 230
пороха смесевые....223,238
пороха смешанного типа....223, 250
пороха сферические....231, 236
пороха трехосновные....229, 230
пороха черные....249
порохов история развития....223
порохов технология изготовления литьевая....236
Порэмиты....213
предельный диаметр заряда....11
предельный инициирующий заряд....30
прессуемость ВВ....15
прострел винтовочной пулей....24
прямая эмульсия....212
псевдоинициирующие ВВ....31
ПХА....168
ПХВ....295

Р

работоспособность в баллистической мортире....20
работоспособность по методу Трауцля....20
радикальное нитрование....30
реактопласты....296
резинат кальция....297
Реолит....211
русская смесь....71
Русский Беллит....203
русский сплав....78

С

С-150....186
С-20....187
сажа газовая....295
сахара....294
сахароза....294
свинца диазид....36
Свистящие составы....289
связующие органические....296
Селектит....218
Селипоры....210
сера....293
Сигнальные составы....280
сила пороха....225
скорость детонации....16
Сларрит....215
смесевые ВВ....13, 172
смесевые ракетные топлива бездымные....246
смесевые ракетных топлив....243
смеси НС....270
смесь КД....196
смола СФ-112А....298
Солетрол....207
составы для воспламенения трассеров....260
составы для ИК мишеней-ловушек....285
составы цветных сигнальных дымов....273
сплав К....177
сплав Л....68
Сплав ТД....177
сплав тетритол-гексоген....177
способы изготовления энергоемких материалов....27
стифнат бария....43
стифнат свинца....42
стифнат свинца основной....43
стифнаты....41
стифниновая кислота....41
суперкритические жидкости....27
сурик свинцовый....291

Т

ТАКОТ....90
Тангрид....194
ТАТБ....76
татин....153
ТГ....173
ТГА....174
ТГАФ....174
ТГАФ-5М....175
ТД....177
температура вспышки....25
температура горения....226
температура начала интенсивного разложения....25
температура начала разложения....25
тенерес....42
теплота взрыва....18
теплота образования....17
теплота сгорания....226
термитно-зажигательные составы....266
термобарические смеси....197
термопласты....296
термостойкость....25
термоэластопласты....296
терочные составы....252
тетрааммин-цис-бис(5-нитро-2Н-тетразолато-N2) кобальта III перхлорат....47
тетразен....43
тетразола производные....43
тетраметилендипероксиддикарбамид....55
тетраметилолдинитроэтана тетранитрат....137

1,3,5,7-тетранитроадамантан....148
2,4,6,8-тетранитроазабицикло-[3,3,0]-октан....114
тетранитроанилин....75
1,3,5,5-тетранитрогексагидропиримидин....124
тетранитрогликолурил....112
тетранитроглиоксальуреид....112
тетранитродибензо-[d]-6-триазолио-[2,1-a]-11-триазолат....90
тетранитродибензо-1,2,5,6-тетраазациклооктатетраен....90
тетранитродибензо-1,3a-4,4a-тетраазапентален....90
1,3,5,7-тетранитрокубан....148
тетранитрометан....140
тетранитронафталин....78
тетранитропентаэритрит....126
тетранитросемиглиоксальуреид....114
2,5,7,9-тетранитро-2,5,7,9-тетраазабицикло[4.3.0]нонан-8-он....124
2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетраазабицикло(3,3,0)-октандион....112
2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетраазабицикло(3,3,0)-октанон-3....114
1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктан....100
тетрил....93
тетритолы....177
ТМДД....55
ТНБ....61
ТНРС....42
ТНТ....64
ТНФ....70
ТОК-30....176
ТОКАФ....175
токсичность ВВ....25
тол....64
топлива с повышенными энергетическими характеристиками....230, 235
топлива с уменьшенной зависимостью скорости горения от давления....230, 235
торцевого метания метод....20
точка перепрессовки....15
ТПАМТ....88
ТПТ....89
Транс-1,4,5,8-тетранитро-1,4,5,8-тетраазадекалин 117
Трассирующие составы....286
2,4,6-триазидо-1,3,5-триазин....40
триазидотринитробензол....149
триазола производные 158
триаминогуанидиннитрат....167
1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол....76
тригидразинникеля нитрат....49
тригликольдинитрат....132
трилен....89
триметилолэтантринитрат....136
тримонит....71
тринитрин....129
1,3,3-тринитроазетидин....125
2,4,6-тринитроанизол....68
тринитроанилин....59
1,3,5-тринитробензол....61
тринитробутантриол....133
2,4,5-тринитроимидазола аммониевая соль 156
2,4,6-тринитроксилол....67
тринитрометан....138
тринитронафталин....78
2,4,6-Тринитропиридин....157
тринитрорезорцин....41
тринитрорезорцината свинца моногидрат....42
2,4,6-тринитро-2,4,6,8-тетрааза-бицикло[3.3.0]октан-3-он....113
1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексан....95
2,4,6-тринитро-2,4,6-триазациклогексанон....118
1,3,5-тринитро-2,4,6-трипикрилбензол....91
2,4,6-тринитротолуол....64
тринитрофенилендиамин....73
2,4,6-тринитрофенил-N-метилнитрамин....93
2,4,6-тринитрофенол....70
2,4,6-тринитрохлорбензол....58
тринитроэтанол....138
2,2,2-тринитроэтил-2-нитроксиэтиловый эфир....145
тринитроэтиловый эфир тринитромасляной кислоты....144
тринитроэтилортокарбонат....145
тринитроэтилортоформиат....145
2′,2′,2′-тринитроэтил-4,4,4-тринитробутират....144
тринол....68
трипикриламин....87
N2,N4,N6-трипикрилмеламин....88
2,4,6-трипикрил-1,3,5-триазин....89
2,4,6-трис(пикриламино)-1,3,5-триазин....88
2,4,6-трис(пикрилнитрамино)-1,3,5-триазин....89
трисульфид сурьмы....293
тритонал....177
трициклоацетонпероксид....52
трицинат....42
триэтиленгликольдинитрат....132
тротил....64
тротиловый эквивалент....21
ТЭН....126

У

углениты....218
углерод....294
уголь древесный....294
ударные составы....252
удельная тяга....226
удельный единичный импульс....226
уротропин....99, 292
уротропина динитрат 99

Ф

фенол....72
флегматизаторы ВВ....14
флегматизация ВВ....179
флегматизированный гексоген....182
флегматизированный октоген....183
флегматизированный ТЭН....183
фотоосветительные составы....279
французский сплав....78
фугасность....20
фульминат ртути....32
фульминат серебра....34
фульминаты....32

Х

характеристики ВВ....15
характеристическая скорость....17
хлорат калия....289
хлорированный полиизопропилен....295
хромат бария 291
хромат свинца 291

Ц

циануртриазид....40
циклотетраметилентетранитрамин....100
циклотриметилентринитрамин....95
циклотриметилентринитрозамин....162
цилиндр-тест....20
цис-1,3,4,6-тетранитрооктагидроимидазо-[4,5-d]-имидазол....114
ЦТА....40
ЦТМТНА....162

Ч

чувствительность к механическим воздействиям....23

Ш

Шеддит....220
шеллак....297
шимоза....70
Шнейдерит....202

Э

ЭВВ-24Р....191
эвтектические литьевые смеси....199
ЭГДН....131
ЭДНА....105
эднатолы....178
ЭЛАС-1....191
ЭЛАС-2....191
эластичные ВВ....190
электровоспламенительные составы....252
электрофильное нитрование....29
Эмуланы....213
эмулиты....212
Эмульсионные АСВВ....201,212
эмульсионный метод....181
энергоемкие материалы....9
энтальпия образования....17
эритритолтетранитрат....19
этиленгликольдинитрат....131
этилендиаминдинитрат....166
этилендинитрамин....105
этиленмочевина....106
N-этил-N-тринитроэтилнитрамин....144

A

A-591....185
ADN....170
ADNBF....150
ADNT....160
AFX-625....179
AFX-644....178
AFX-645....179
Akatsuki Carlite....221
amatex....178
AN....164
ANFO....207
ANPZ....157
ANPZ-i....156
ANTA....160
APET-257....185
ARX-4024....178
ARX-4027....179

B

B-2142....185
B-2214....185
B-2238....185
B-2248....185
BAMO....299
Barbaryt....219
BCHMX....114
BNCP....47
BNDPA/F....300
BNFF....154
BTF....149
BTNEEDNA....143
BTNEN....142
BTNEU....141
BTTN....133
Bu-NENA....301

C

C-3....192
C-4....192
C6....95
CL-14....150
CL-17....151
CL-18....150
CL-20....120
CMCDB....250
colophony....297
composition A....182
composition B....173
composition A-2....182
composition B-2....174
composition B-3....174
composition B-4....174
composition C....192
CP....47
CPX413....188
cyclonite....95
cyclotol....173

D

DAAF....152
DAAT....161
DAAzF....153
DADNE....146
DADZP....300
DAHA....41
DANPE....300
DATA....41
DATB....73
DBP....300
DBS....300
DBX....174
DDD....123
DDNP....51
DEGDN....132
Delay....262
DEMEX200....190
DEMN....200
detasheet C....190
DIAMIN....166
DIANP....300
DINGU....111
DINOL....51
DIPAM....84
DNAF....153, 154
DNAN....179
DNDMO....110

DNG....109
DNI-24....155
DNN....78
DNNC....124
Dodeca....86
DOP....300
DOS....300
DTIW....122
DXD-19....191
DXD-53....183
DXD-59....183
E
EAK....200
EBW....197
EDDN....166
EDNATOLS....178
EDNP....195
EL-506L3....193
EMCDB....250
Emsite....214
Enchanced Blast Explosives....197
ERDCO-301....176
explosive D....72
EXTEX....190
F
FEFO....300
First fire mixtures....257
FM-1....195
formex F4....190
formex P1....193
FOX-12....171
FOX-7....146
G
GAP....299
GD-9....188
GTG....48
guar gum....298
GUDN....171
gudolpulver....225
H
H-6....175
haleite....105
hardex-8011....194
harrisite....192
HAV-20....186
HBU-88....185
HBX....174
HDX-106....192
HEDM....9
hexabu....185
hexamite....177
hexolite....173
hexonite....95
hexotol....173
hexotonal....174
HK-55....113
HMX....100
HNAB....83
HNF....172
HNIW....120
HNS....83
homocyclonite....100
HOX....142
HTA....175
HTO....158
Hx....95
HX-76....185
I
Ignition mixture....257
IMX-101....179
IMX-102....179
IMX-103....200
K
K-55....114
K-56....124
KDNBF....57
KETO-RDX....118
KS-32....185
KS-54....185
KS-71....185
Kuzo Carlite....220
L
LA....36
laminac 4116....298
LAX-112....161
lime rosin....297
liquid propellants....223
LLM-105....157
LOVA propellants....247
Low Velocity Dynamite....194
LVD....194
LX-01....139, 196
LX-02-1....193
LX-04-1....186
LX-07-2....186
LX-09-1....187
LX-10-1....186
LX-13....190
LX-14....182
LX-17....186
LX-19....183
M
MEDINA....123
Medium Velocity Dynamite....194
Metanit....219
Minol 2....205
MNO....110
MTNI....156
MVD....194
N
NC....134
NCP....48
NEAK....200
NG....129
NHN....49
NIBTN....137
NIMMO....299
NM....138
NM-91....192
NNHT....118
NONA....86
NQ....107
NTD-2....177
NTN....196

NTO....158
O
octol....176
octonyl....182
ONC....147
ONT....86
ORA-86....185
OTSU – B....177
P
Paste Extrudable Explosives....195
paste-process....181
PAT....92
PATHX-2....183
PATO....92
PAX-21....179
PAX-2A....186, 187
PBX....180
PBX-9010....186
PBX-9205....182
PBX-9503....186
PBX-P11....186
PBX-P31....186
PBXC 109f....184
PBXIH-18....198
PBXN-103....189
PBXN-105....188
PBXN-106....188
PBXN-109....184
PBXN-110....185
PBXN-111....185
PBXN-5....186
PBXN-9....183
PBXN-9404....182
PBXW-11....183
PBXW-115....185
PBXW-124....185
PBXW-17....183
PBXW-9....183
PBXC-129....185
PE-4....192
PE-6....193
percussion primers....252
perforex -79P....194
PETN 126
PEX....195
PGN....299
PH-salz....166
PIB....298
Plastrite....193
Plate Dent Test....19
PlNp10....193
PLX....139, 196
Poly-GLYN....299
PRIMASHEET2000....190
Pulver "G"....225
PYX....88
PZO....157
R
RAX-16....198
RDX....95
red gum....298
rosin....297
rowanex-3000....183
rowanex-3601....183
RX-03-BB....186
RX-06-HD....195
RX-08-BD....187
RX-08-EL....195
RX-08-FE....195
RX-08-FK....195
RX-35-AQ....185
RX-35-DW....188
RX-35-EK....188
S
semtex 10....193
semtex 1A....193
semtex H....193
sheet explosives....190
shiesswolle 8....177
Slurry explosives....209
SORGUYL....112
SR-12....170
stab primers....252
Starter mixtures....257
SX-2....190
T
T4....95
TACOT....90
TAGN....167
TATB....76
TATP....52
TEFO....145
TEGDN....132
TENGU....112
TEX....122
TMETN....136
TNABN....124
TNAD....117
TNAZ....125
TNEN....145
TNETNB....144
TNPy....157
TNTC....118
TNTPB....91
TNX....67
torpex....174
TPM....88
TSMVI-101....177
TTT....162
TZX....161
V
VAAR....298
Veltex 448....187
vistanex....298
X
X-0298....182
X-0320....186
XTX-8003....190
XTX-8004....190
Z
ZOX....143