

2. Корольченко А. Я., Корольченко Д. Я. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник: в 2-х ч. – М.: Асс. «Пожнаука», 2004.– Ч. 1 – 713 с.; Ч. 2 – 774 с.
3. Алексеев С. Г., Смирнов В.В., Алексеев К. С., Барабин Н. М. Температура вспышки. Часть III. Расчет через температуру кипения // Пожаровзрывобезопасность. 2014. Т.23. № 3. С.30-34.
4. Татевский В. М. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 412 с.
5. Григорьев, Б. А., Богатов Г. Ф., Герасимов. А. А. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций. – М.: Изд-во МЭИ, 1999. – 372 с.

УДК 615.011

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К УДАРУ ВЕЩЕСТВ, СКЛОННЫХ К ВЗРЫВЧАТОМУ ПРЕВРАЩЕНИЮ

Г.Г. Гаджиев, А.Я. Васин, А.Н. Шушпанов, И.Н. Буравлев, А.А. Корепанов, До Тхань Хынг
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Аннотация: С использованием метода критических давлений определено, что Краситель «М», Бисазид ДЦГ и Теризидон чувствительны к удару, а Краситель «N2» к удару нечувствителен. Отсутствие чувствительности у Красителя «N2» по методу критических давлений согласуется с экспериментальными данными по частоте взрывов.

Ключевые слова: чувствительность к удару, метод критических давлений, частота взрывов, критическая толщина, средняя прочность образцов.

SENSITIVITY TO IMPACT OF SUBSTANCES PRONE TO EXPLOSIVE TRANSFORMATION

G.G. Gadzhiev, A.Y. Vasin, A.N. Shushpanov, I.N. Buravlev, A.A. Korepanov, T.H. Do

Abstract: Using the method of critical pressures, it was determined that Dye «M», Bisazide DCG and Terizidone are sensitive to impact, and Dye «N2» is insensitive to impact. The lack of sensitivity of the Dye «N2» by the method of critical pressures is consistent with experimental data on the frequency of explosions.

Key words: sensitivity to impact, method of critical pressures, frequency of explosions, critical thickness, average strength of samples.

Большинство из методов испытаний взрывчатых веществ и материалов на чувствительность к внешним воздействиям направлено на разработку безопасных способов хранения, эксплуатации и перевозки веществ, а также на создание безопасных условий изготовления. Для обеспечения безопасности производств, использующих вещества, склонные к взрывчатому превращению (содержащие в своей структуре эксплозифорные группы такие как $-N=N-$, NO, NO₂ и другие [1, 2]), можно использовать методы, применяемые для взрывчатых веществ.

В данной работе представлены результаты исследования чувствительности к механическому удару четырех органических соединений, склонных к взрывчатому превращению. Структурные формулы веществ и их молярные массы приведены в таблице 1.

Структурные формулы и молярные массы веществ

Название вещества	Структурные формулы	М, г/моль
1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфо кислоты мононатриевая соль (Краситель «М»)		274
1,2-нафтохинондиазид(2)-5-сульфохлорид (Краситель «N2»)		269
2,6 – Бис(4'-азидобензилиден)-4-метилциклогексанон (Бисазид ДЦГ)		370
4-[[4-[(3-Оксо-1,2-оксазолидин-4-ил)иминометил]фенил]метилен-на-мино]-1,2-оксазолидин-3-он (Теризидон)		302

Статья является продолжением работы [3] по изучению чувствительности к удару веществ, склонных к взрывчатому превращению.

Исследование проводилось методом критических давлений [4] и по ГОСТ 4545-88 (определение частоты взрывов) на лабораторном копре К-44-2. В работе использовалась модифицированная версия прибора № 2 (по Холево Н.А.), представляющая собой два шарикоподшипниковых ролика и муфту, выполненную из кальки.

В соответствии с методом критических давлений из исходного вещества под давлением 41.3 кгс/см^2 прессовались исследуемые образцы в виде дисков диаметром $2R=10$ мм с различной толщиной h от 0,01 до 1,5 мм. В качестве ударного инструмента применялся вертикальный копер с грузом массой 10 кг. Высота сбрасывания груза – 40 см. Спрессованные образцы помещались в зазор между торцами двух стальных цилиндрических роликов диаметром 10 мм (безмуфтовый вариант испытательного прибора со свободным истечением вещества). Снаряженная роликовая сборка вместе с тензодатчиком давления на третьем ролике, соосном с двумя другими, устанавливалась в основание копра. Механическая жесткость копровой системы нагружения составляла 0,33 МН/мм. Давление удара и сигнал от фотоприемника (германиевый фотодиод ФД-10Г с областью спектральной чувствительности 0,5-1,75 мкм) о моменте возникновения взрыва в образце одновременно

регистрировались на двухканальном осциллографе PCS 500 с полосой пропускания 50 МГц и далее обрабатывались на персональном компьютере.

Проведенные эксперименты показали, что три вещества чувствительны к удару, а одно – краситель «N2» к удару нечувствителен. Для веществ, чувствительных к удару, были характерны звуковые эффекты, иногда достаточно сильные, появление запаха, а также вспышки света, зафиксированные фотодиодом. В результате осмотра контактных поверхностей роликов после удара, установлено, что у красителя «М», Бисазиде ДЦГ и Теризидона происходило практически полное выгорание вещества, а краситель «N2» оставался практически без изменений.

На рис. 1 представлена характерная для удара без взрыва осциллограмма давления удара (линия 1) и сигнала фотодиода (линия 2), а также вид роликов после испытания. А на рис. 2 – осциллограмма со взрывом.

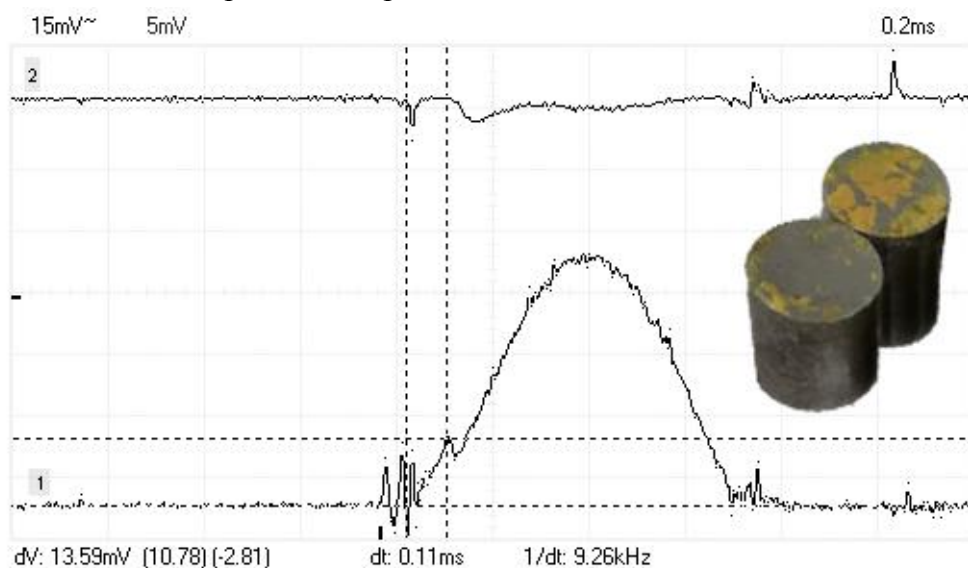


Рис. 1. Осциллограмма давления удара по Бисазиду, $m = 20$ мг, $h = 0,10$ мм и вид роликов после удара (без взрыва). Линия 1 – напряжение с датчика давления, линия 2 – с фотодиода.

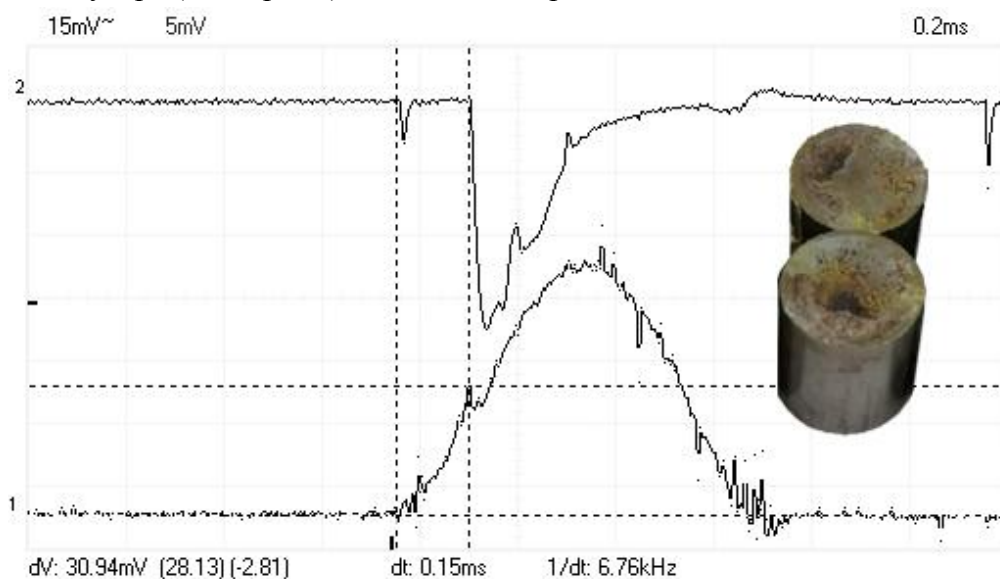


Рис. 2. Осциллограмма давления удара по Бисазиду, $m = 8$ мг, $h = 0,04$ мм и вид роликов после удара (взрыв на первом скеле). Линия 1 – напряжение с датчика давления, линия 2 – с фотодиода.

Рис. 2 отражает типичную для удара со взрывом осциллограмму. Видно, что с момента удара до непосредственного начала разрушения образца наблюдается линейный рост давления во времени. Затем начинается разрушение образца (небольшой спад давления), сопровождаемое вспышкой (значительное отклонение сигнала второго канала), которую зафиксировал фотодиод.

Согласно методу критических давлений, по результатам эксперимента строится зависимость давления разрушения P от толщины заряда h , опираясь на которую определяют критические параметры, т. е. точки, в которых наблюдаются переходы от разрушений со взрывом на первом скеле к разрушениям, на которых взрыва на первом скеле нет. Зависимости для испытанных образцов представлены на рис. 3. Определенные критические параметры (критическое давление $P_{кр}$ и критическая толщина $h_{кр}$) приведены в таблице 2. В этой же таблице представлены результаты предыдущих исследований [3].

Для красителей «М» и «N2» были проведены исследования по определению частоты взрывов по стандартной методике ГОСТ 4545-88. Для каждого из ударов по красителю «М» было характерно частичное превращение вещества, но два удара сопровождались ожогом роликов, шумом и характерным запахом, то есть, два опыта из 25 привели к взрыву. Таким образом, частота взрывов для красителя «М» составила 8 %. Для красителя «N2» наблюдались небольшие локальные очаги превращения, но ни один из 25 ударов не привел к взрыву, частота составила 0 %. Это согласуется с результатами, полученными методом критических давлений.

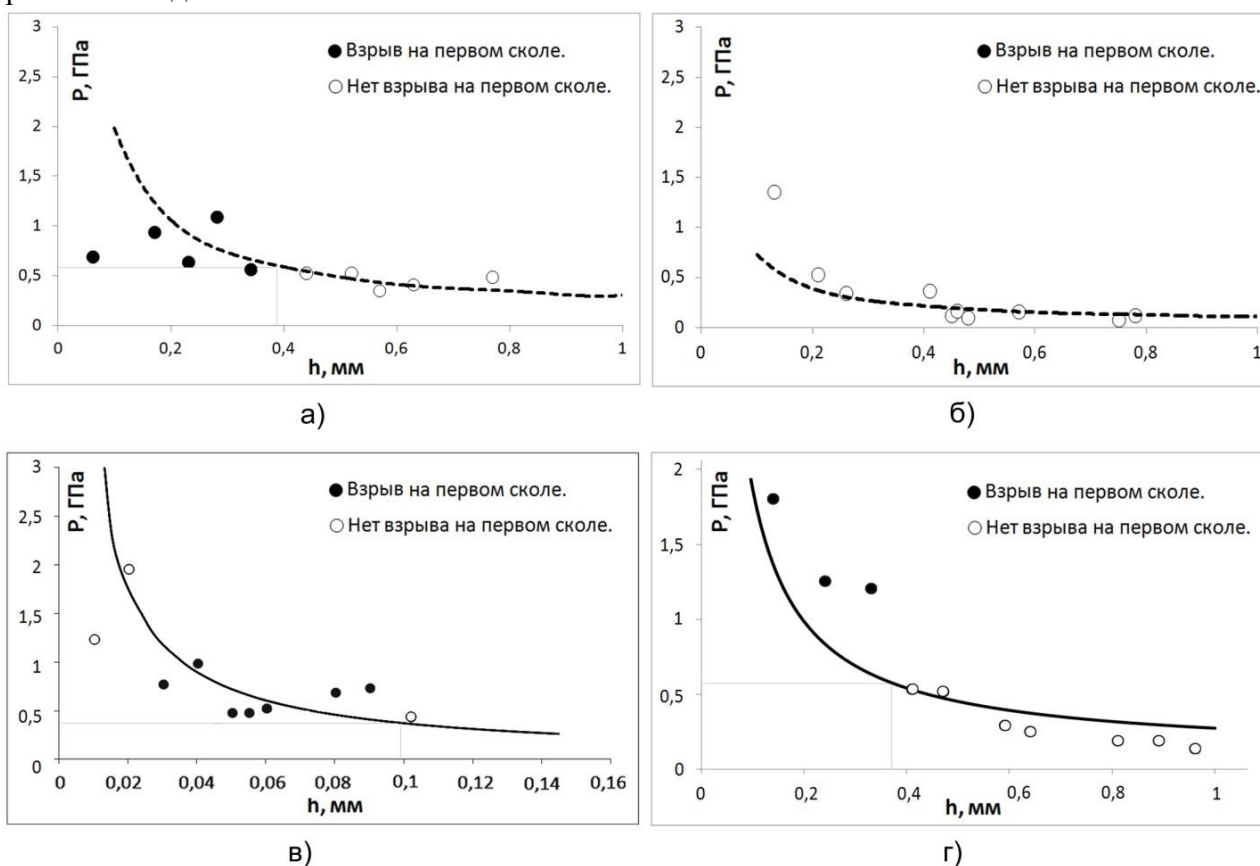


Рис. 3. Зависимости давлений разрушения образцов (P) от толщины заряда (h): а) краситель «М», б) краситель «N2», в) Бисазид ДЦГ, г) Теризидон.

Критические параметры инициирования веществ

№	Вещество	$\sigma_{пр}$, МПа	$P_{кр}$, ГПа	$h_{кр}$, мм
1	Краситель «М»	100	0,59	0,39
2	Краситель «N2»	37	нечувствителен	нечувствителен
3	Бисазид ДЦГ	18	0,38	0,10
4	Теризидон	93	0,58	0,37
5	Na-НДФД	121	0,64	0,45
6	НДФД	81	0,55	0,34
7	ПДНБ	93	1,09	0,18
8	Люминол	116	0,58	0,48

Из всех исследованных веществ только краситель «N2» нечувствителен к механическому удару. Его нечувствительность, а также чувствительность к удару трех других образцов согласуется с данными полученными при дериватографических исследованиях. В этих работах было показано, что при разложении красителя «N2» в атмосфере азота экзотермический пик заметно меньше, чем при разложении в атмосфере воздуха. Во время удара на копке кислород воздуха практически не участвует в превращении вещества, что и объясняет нечувствительность данного красителя к удару.

Дериватограммы трех других соединений в атмосфере азота и воздуха практически совпадают, и характеризуются резкими экзотермическими пиками, типичными для веществ, склонных к взрывчатому превращению. Следствием этого явилась и чувствительность данных веществ к механическому удару.

На основании данного исследования к процессам получения и переработки красителя «М», Бисазид ДЦГ и Теризидона необходимо применять повышенные требования безопасности, исключающие возможность достижения критических параметров.

Список литературы:

1. Гаджиев Г.Г., Васин А.Я., Аносова Е.Б. Влияние эксплозифорных группировок на пожаровзрывоопасность органических соединений / Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXVIII, № 2 (151) –М.:РХТУ, 2014, с. 53-56.
2. О взрывоопасности некоторых органических соединений с эксплозифорными группами / А. Я. Васин, Г. Г. Гаджиев, В. М. Райкова и др. // Химическая промышленность сегодня. — 2016. — № 12. — С. 51–55.
3. Гаджиев Г. Г., Васин А. Я., Матвеев А. А. Чувствительность к удару люминола, его нитропроизводных и парадинитрозобензола // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXX, № 8(177). — Т. 30. — М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. — С. 21–24.
4. Дубовик А.В. Чувствительность твердых взрывчатых систем к удару. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. 276 с.