

3. Єфанова С. Г., Руденко Н. П., Ільченко С. А. Амплітудно-частотна характеристика рухів пальців верхньої кінцівки // Фізіологічний журн.—1998.—44, № 3.—С. 80.
4. Ільченко Е. А. О сгибании пальцев руки человека, вызванных стимуляцией предплечья с различной частотой. // Зб. тез Всеукраїнської молодіжної науково-практичної конференції «Людина і космос». — Дніпропетровськ, 1999.—С. 217.
5. Шугуров О. А., Єфанова С. Г., Власова Н. П. Исследования мышечной активности при утомлении: Сб. науч. тр. — Днепропетровск: ДГУ. 1997.

## SOUND IMPACTS ON MOTION ACTIVITY OF UPPER LIMB FINGERS

Е. А. Ільченко

We investigate the character of the interaction of the structures operating the motion of muscles reduction of which results in the action of human hand fingers. Some mechanograms of the reduction of hand fingers under the effect of sound irritants of different frequencies on aural analysers were obtained in the experiments carried out.

УДК 541.8.002, 521.49, 519.6

## НОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ ДЛЯ РАКЕТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

© А. Ю. Жилин, А. С. Козлов, М. А. Илюшин, И. В. Целинский

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Розглядаються перхлоратні тетраамінні координатні сполуки  $\text{Co}^{+3}$ , що містять у внутрішній сфері поліазотисті гетероциклічні ліганди — похідні тетразолу. Вивчено фізико-хімічні та вибухові властивості, показано можливість їхнього застосування у засобах ініціювання, зокрема лазерних.

Во второй половине XX века энергоемкие металло-комpleксы нашли практическое применение как взрывчатые вещества (ВВ) [4]. Одной из причин возникшего в последние годы интереса к энергоемким координационным соединениям является повышение требований к безопасности систем пироавтоматики космических аппаратов. Любая взрывная технология содержит объект воздействия, заряд ВВ, детонатор, линию передачи энергетического импульса, генератор энергии (подрыва).

Любое применение ВВ потенциально опасно. Опасность значительно увеличивается после установки капсюля-детонатора и подключения к нему линии передачи энергии. Она может реализоваться в аварийных ситуациях. Риск аварийного взрыва во взрывных сетях связан, во-первых, со сверхпороговым воздействием на ВВ (падение, пожар) и, во-вторых, с появлением в линии передачи энергии ложного импульса природного или техногенного происхождения.

Безопасность взрывных сетей повышается при замене в капсюлях-детонаторах высокочувствительных штатных инициирующих ВВ на менее чувствительные энергоемкие соединения, при увеличении надежности детонатора и линии передачи энергии, при использовании линии связи генератора энергии с детонатором, не передающей и не генерирующей ложные инициирующие импульсы при возникновении аварийных ситуаций [6].

В связи с увеличением требований ракетно-космической техники к безопасности средств инициирования и увеличению их мощности в ряде стран, в том числе и в России, были проведены работы по получению и изучению свойств комплексных солей с внешней сферой общей формулы  $M_x(L)_y(An)_z$ , где  $M$  — катион металла,  $L$  — лиганд,  $An$  — анион кислоты, чаще окислителя. Химическая структура координационных соединений позволяет в широких пределах регулировать их физико-химические, энергетические и эксплуатационные характеристики, создавая энергоемкие вещества, обладающие инициирующей способностью, и в то же время относительно безопасные в обращении.

Перхлорат тетрааммин-цис-бис(5-нитро-2Н-тетразолато- $N^2$ )кобальта(III) (вещество BNCP) (I) впервые был предложен в 1986 г. как одно из наиболее эффективных взрывчатых веществ для средств инициирования [5].

Заряды BNCP в капсюлях-детонаторах распадаются в режиме перехода горения в детонацию (ПГД) и выполняют роль как первичного, инициирующего, так и вторичного, бризантного ВВ [5].

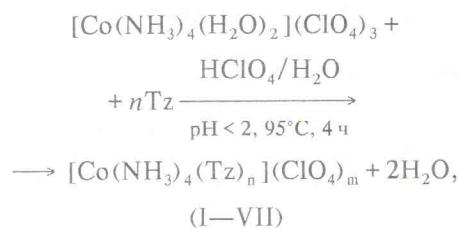
Плотность монокристаллов BNCP  $2.05 \text{ г}/\text{cm}^3$ , расчетная скорость детонации при плотности  $1.97 \text{ г}/\text{cm}^3$  около  $8.1 \text{ км}/\text{с}$ , температура начала интенсивного разложения  $269^\circ\text{C}$ , минимальный заряд по гексогену в гильзе КД № 8 составляет около 50 мг, время ПГД порядка 10 мкс, теплота

Таблица 1. Высота 50 % взрывов ( $H_{50}$ ) BNCP и некоторых других ВВ (масса груза 2,5 кг, навеска ВВ 35 мг)

ВВ	BNCP	$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	ТЭН	Гексоген
$H_{50}/\text{см}$	17.0	4.0	12.0	24.0

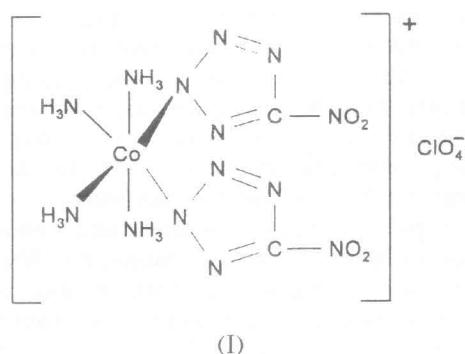
термического разложения 3319 Дж/г. К удару на копре комплекс I менее чувствителен, чем ТЭН (табл. 1).

С целью определения физико-химических и взрывчатых характеристик ряда тетраамминатов кобальта(III) были синтезированы другие комплексные перхлораты (II—VII) с 5-замещенными и 1,5-дизамещенными тетразолами, которые, как и BNCP, получены по реакции анации:

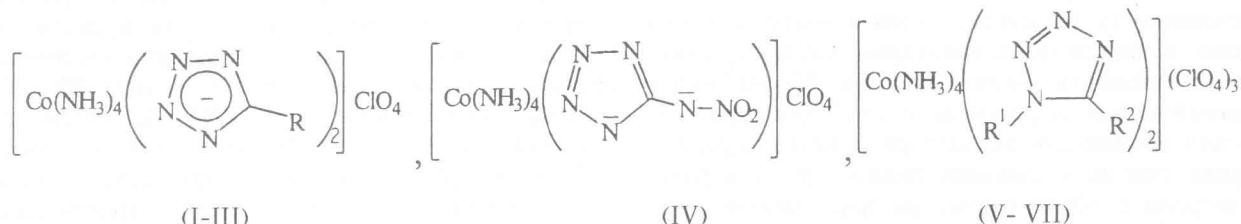


где Tz — молекула замещенного тетразола.

Структуры полученных соединений доказывались при помощи ИК, УФ, ПМР и рентгеноструктурного анализов (рентгеноструктурный анализ проводился Н. Е. Кузьминой, Институт общей неорганической химии РАН им. Н. С. Курнакова, Москва). Протекание реакции получения соединений контролиро-



(I)



(I) R = NO<sub>2</sub>; (II) R = CH<sub>3</sub>; (III) R = H; (V) R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = NH<sub>2</sub>; (VI) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = NH<sub>2</sub>; (VII) R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = NH<sub>2</sub>

Таблица 2. Физико-химические и взрывчатые свойства тетразолятных тетраамминатов Co(III)

Характеристика	Соединение						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	2.03*	1.86	1.75	1.81	1.90	1.85	1.90*
Скорость детонации $D^0$ , км/с	8.1	6.9	6.8	6.7	7.1	7.3	7.5
Температура начала интенсивного разложения $T_{\text{разл}}$ , °C	234	239	252	242	238	233	234
Чувствительность к удару $H_{25\text{cm}}$ , %**	8	64	—	14	10	32	8
Минимальный инициирующий заряд (МИЗ), г	0.05	0.45	0.30	0.50	0.40	0.35	0.15

\* — экспериментальные значения;

\*\* — груз 2 кг, навеска вещества 20 мг

вали методом тонкослойной хроматографии.

Оптимизация условий синтеза комплексов методом математического планирования эксперимента позволила их выхода до 70 %, а применение микроволнового нагрева увеличило выход до 80 %.

Физико-химические и взрывчатые свойства синтезированных комплексов приведены в табл. 2.

Плотности амминатов Co(III) рассчитаны по аддитивной схеме А. А. Котомина с использованием молярных инкрементов структурных фрагментов со средней погрешностью 0.04 г/см<sup>3</sup>. Скорость детонации комплексов оценена аддитивным методом А. А. Котомина путем расчленения молекулы координационного соединения на активную (перхлорат-анионы и лиганды) и инертную (катион металла) части с использованием инкрементов структурных фрагментов, со средней погрешностью  $\pm 140$  м/с.

Изучение термораспада синтезированных комплексных ВВ в неизотермических условиях при скорости нагрева 5 °C/мин показало, что они являются достаточно термостойкими, поскольку имеют  $T_{\text{разл}}$  выше 230 °C, и их термическая стабильность в основном выше, чем штатных бризантных ВВ [1, 7].

Для начальной стадии разложения тетраамминатных тетразолатов Co(III) характерен процесс

Таблица 3. Свойства тетрааминатов кобальта(III)

№	$T_{\text{нир}}$ , °C	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	$\lg k_0$	$n$
I	234	212.2	18.5	0.5
II	252	204.7	16.7	1.0
III	239	228.6	18.6	0.5
IV	238	231.6	17.6	1.0
V	238	293.6	26.3	0.5
VI	233	204.6	17.4	1.0
VII	234	218.3	18.6	1.0

удаления молекул аммиака из внутренней сферы комплекса, что приводит к ее деструкции. Затем ступенчато происходит термораспад тетразольных лигандов, сопровождающийся их окислением перхлорат-анионами внешней сферы. Распад комплексов III—V идет в три макрокинетические стадии, солей II и VI — в две, а веществ I и VII — в одну (табл. 3). В табл. 3 приведены: температура начала интенсивного разложения; энергия активации термораспада; логарифм предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса; порядок реакции разложения.

Порядок реакции разложения, меньший единицы ( $n = 0.5$ ), для комплексов I, III, V, видимо, связан с влиянием кристаллической решетки на диффузию продуктов разложения. Порядок реакции 1.0 обусловлен протеканием реакции разложения без участия диффузионных процессов [9, 10].

В процессе изучения термораспада комплексов I—VII найдена определенная зависимость между величиной МИЗ и числом стадий разложения: чем больше стадий разложения, тем больше МИЗ (меньше инициирующая способность).

Данную зависимость можно трактовать следующим образом.

Если на кривой Т-DTA есть один пик, то это свидетельствует о наложении во времени всех трех стадий разложения (отщепление молекул аммиака, окисление органических лигандов, деструкция внутренней сферы комплекса с образованием оксида металла) [2, 11]. Молекулы аммиака внутримолекулярно окисляются до воды и молекулярного азота, после чего окисляется органический лиганд. Следовательно, энерговыделение максимально, время разложения минимально, теплотопотери и участок перехода горения в детонацию минимальны.

В случае, если все три стадии разложения разделены во времени, то на первой стадии разложения происходит отщепление молекул аммиака, что снижает суммарное энерговыделение не только вследствие эндотермичности данного процесса, но и за счет вывода из сферы реакции части горючего. На

второй стадии происходит окисление органических лигандов перхлорат-анионами. В результате этого процесса из-за неэквимолекулярного соотношения горючего и окислителя один из них может остаться не полностью израсходованным, что приводит к уменьшению энерговыделения. Таким образом, при многостадийном, растянутом во времени термораспаде энерговыделение минимально, время разложения и теплотопотери максимальны и, следовательно, участок перехода горения в детонацию также максимальен.

Если на кривой Т-DTA проявляются два пика, то это свидетельствует о наложении одной из стадий разложения на другую и представляет пограничный случай между первым и вторым вариантами.

Данный механизм разложения также подтвержден с применением метода ДСК в атмосфере аргона со скоростью нагрева 10 °C/мин (калориметрические исследования проведены совместно с А. Н. Головчиком). Однако выявленные расхождения с методом ДТА не столь значительны и составляют от 6 до 8 °C. Это позволяет предполагать, что в случае тетраамминатных тетразолятных комплексов Co(III) на термораспад соединений внешний окислитель (кислород воздуха) влияет в малой степени. Расхождения в кинетических параметрах также невелики и могут быть следствием разной скорости нагревания (5 °C/мин в случае ДТА и 10 °C/мин в случае ДСК).

Некоторые из синтезированных в работе соединений проявили чувствительность к импульсному лазерному излучению, что дает возможность использовать их в системах лазерного инициирования.

Лазерное инициирование — относительно новый способ подрыва ВВ, отличающийся повышенной безопасностью [3]. При лазерном инициировании обеспечивается высокий уровень изоляции светодetonатора от ложного импульса, поскольку в оптическом диапазоне нет случайных источников с мощностью, достаточной для подрыва детонатора. Светодетонаторы нечувствительны к электромагнитным наводкам и зарядам статического электричества. Лазерное инициирование может успешно применяться во взрывных технологиях разового действия, используемых в пироавтоматике космических кораблей. Особенностью лазерных систем КА является наличие нескольких десятков волоконно-оптических каналов, одновременно передающих сигнал к светодетонаторам от бортового импульсного лазера ограниченной мощности.

Одним из основных элементов цепи лазерного инициирования являются светочувствительные энергоемкие вещества. В зависимости от решения конкретных задач в качестве светочувствительных

Таблица 4. Чувствительность тетразолатных тетраамминатов Со(III) к энергии лазерного излучения (лазерное инициирование комплексов проведено совместно с канд. физ.-мат. наук Благовещенским В. В.)

Соединение	Характеристика срабатывания
I	Детонация
II	Горение
III	Отказ
IV	Детонация
V	Отказ
VI	Детонация
VII	Отказ
	1

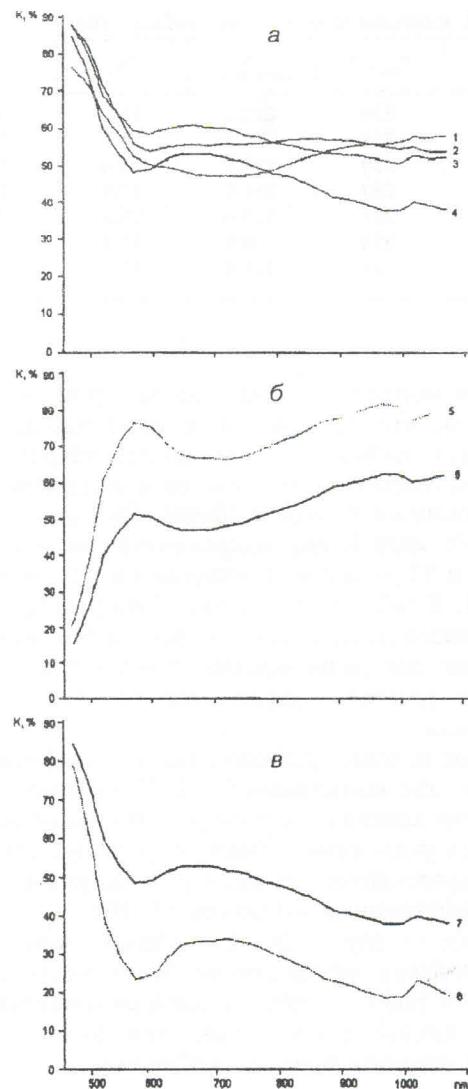
ВВ для светодetonаторов были предложены энергомккие металлокомплексы с различными значениями порогов инициирования лазерным моноимпульсом (время импульса 10 нс) или одиночным импульсом (время импульса до 1 мс). Так, в пироавтоматике ракетных комплексов в США успешно используются светодetonаторы, содержащие светочувствительные заряды BNCP [5].

Чувствительность прессованных порошков комплексных ВВ была измерена при зажигании образцов одиночным импульсом направленного лазерного пучка неодимового твердотельного лазера ( $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$ ,  $t_q = 2 \text{ мс}$ ,  $E = 1.5 \text{ Дж}$ ,  $d_n = 1 \text{ мм}$ ) и представлена в табл. 4.

Современные представления об инициировании ВВ импульсом лазерного излучения основаны на гипотезе зажигания в очагах, образующихся при поглощении излучения оптическими микреноидностями, находящимися в отдельных кристаллах. В этой связи изучение спектральных характеристик комплексных ИВВ в диапазоне длин волн, являющихся рабочими для промышленных лазерных установок (видимый и ближний ИК-диапазон; рубиновый лазер  $\lambda = 690 \text{ нм}$ , неодимовый лазер  $\lambda = 1060 \text{ нм}$ ) интересно с теоретической и практической точек зрения.

Нами исследованы оптические спектры поглощения прессованных образцов комплексов I—III, VI. Характер спектров (рисунок, а) позволяет говорить о том, что прямой зависимости вероятности срабатывания комплексных ИВВ изучаемого ряда от спектральных характеристик не наблюдается, следовательно порог инициирования не зависит от этих характеристик образцов в кристаллическом состоянии. Для того чтобы сделать окончательный вывод, требуются дополнительные исследования влияния на процесс инициирования комплексных ВВ лазерным излучением других факторов.

На практике весьма важно знать влияние материала, с которым в процессе работы в оптических



Спектры: а — коэффициента поглощения  $K_p$  соединений на подложке (1 — I, 2 — II, 3 — III, 4 — IV), б — коэффициента диффузного отражения  $K_d$  соединения I (5 — без подложки, 6 — на подложке), в — коэффициента поглощения  $K_p$  соединения I (7 — на подложке, 8 — без подложки)

СИ непосредственно контактирует светочувствительное ВВ. Нами были изучены оптические характеристики образцов комплекса I в диапазоне  $\lambda\lambda = 600...1100 \text{ нм}$  как на медной подложке, так и без нее (рисунок, б, в).

Рис. б, в отражают влияние медной подложки на спектральные характеристики комплекса I, которое надо учитывать при проектировании оптических СИ. Данная часть работы проведена совместно с научным сотрудником Агрофизического института (Санкт-Петербург) И. С. Лискером.

Таким образом, синтезированные в работе представители класса перхлоратов тетразолатных амминатов кобальта(III) могут быть рекомендованы к использованию при создании как традиционных, так и оптических СИ повышенной безопасности.

Работа выполнена при финансовой помощи Министерства образования РФ через межвузовскую научно-техническую программу «Химия и химические продукты».

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые комплексы получали по методике, описанной в [5].

Термографические исследования проводились на измерительном и регистрирующем приборе «Derivatograph system: F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey» (интервал 20—500 °C, скорость нагрева 5 K/мин). Калориметрические исследования проведены на дифференциальном сканирующем калориметре «Perkin-Elmer» DSC-7 со скоростью нагрева 10 K/мин в атмосфере аргона. Определение  $T_{\text{нир}}$  проводили на термографической установке со скоростью нагрева образца 5.3 K/мин. Минимальный заряд комплексов определялся по гексогену в габаритах КД № 8 ( $P_{\text{пп}}$  соединений 121 кг/см<sup>2</sup>,  $P_{\text{пп}}$  гексогена 363 кг/см<sup>2</sup>). Определение чувствительности к удару и лучу огня проводили копровым методом согласно ГОСТ 1944-80 и ОСТ В-84-8892-72 соответственно. ИК-спектр кристаллических соединений в виде пленки или суспензии в вазелиновом или фторированном масле, нанесенных на таблетки KBg, записывался на спектрометре «Perkin-Elmer» M-457 при аналитических концентрациях 0.1—0.01 моль/л. УФ-спектры снимались на спектрометре «Perkin-Elmer» LAMBDA 40 в кварцевых кюветах ( $l = 1$  см). Спектр ПМР записывали на радиоспектрометре «Bruker» AC (300 МГц) в ДМСО  $d_6$ , внутренний стандарт — гексаметилдисилоксан (ГМДС). Протекание реакции получения соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии (TCX). TCX выполнена на пластинах «Silufol UV-254», элюент — 3 %-й раствор перхлората натрия. Экспериментальный набор интенсивностей рефлексов для рентгеноструктурного анализа получен при комнатной температуре на автоматическом дифрактометре «Enraf-Nonius CAD-4» (графитовый монохроматор, MoK $\alpha$ -излучение,  $\theta$ -сканирование,  $\theta_{\text{max}} = 28^\circ$ ). Всего зарегистрировано 5268 отражений; при определении и уточнении структуры использовано 3222 наблюдаемых отражения с  $I > 2\sigma(I)$ . Расчеты про-

ведены по комплексу программ Shelx-93 [12]. Структура соединений расшифрована прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном приближении с учетом анизотропии тепловых колебаний неводородных атомов. Атомы водорода выявлены разностным синтезом и включены в уточнение с общим для всех температурным параметром (3.948 Å<sup>2</sup>). Плотность свободных электронов на последней F-карте составила максимум 0.92 и минимум -0.77 e/Å<sup>3</sup>. Окончательные значения факторов достоверности:  $R = 0.048$ ,  $R_w = 0.136$ , Goof = 1.119. Исследование оптических характеристик синтезированных соединений в твердом состоянии проводилось на спектрофотометрической установке СПЕФОТ. Расчеты кинетических параметров термического разложения проведены по комплексу программ «Kinet» и «Термо» [8].

1. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ. — М: Оборонгиз, 1960.—594 с.
2. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. — М.: Мир, 1983.—360 с.
3. Илюшин М. А., Целинский И. В., Чернай А. В. // Рос. хим. журн.—1997.—XLI, № 4.—С. 81—88.
4. Жилин А. Ю., Илюшин М. А., Целинский И. В. Int. Conference Shock Waves in Condensed Matter. — St. Petersburg, Russia. 8—13 October. 2000.—Р. 82—85.
5. Жилин А. Ю., Илюшин М. А., Целинский И. В. // ЖОХ.—2001.—Вып. 5.—С. 710—713.
6. Жилин А. Ю., Илюшин М. А., Целинский И. В., Козлов А. С., Кузьмина Н. Е. // ЖПХ.—2002.
7. Козлов А. С., Жилин А. Ю., Илюшин М. А. // Сборник научн. трудов НГА Украины.—2001.—3, № 11.—С. 51—55.
8. Королев Д. В., Козлов А. С. // XX Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике, 11—15 марта 2002 г. — С. 63—64.
9. Кукушкин Ю. И., Буданова В. Ф., Седова Г. Н. Термическое превращение координационных соединений в твердой фазе. — Л.: ЛГУ, 1981.—176 с.
10. Шестак Я. Теория термического анализа. — М: Мир, 1987.—456 с.
11. Pickard J. M., Back P. S., Walters R. R. Therm. Anal. Proc. 7th Int. Conf. — Chichester, 1982.—Vol. 1.—P. 106—112.
12. Sheldrick G. M. SHELX 93. Program for refinement of crystal structures. — University of Gottingen Germany, 1993.—P. 27.

## NEW CHEMICAL PRODUCTS FOR ROCKET TECHNOLOGIES

I. V. Tselinskii, M. A. Ilyushin, A. Yu. Zhilin, A. S. Kozlov

Perchlorate tetraammine coordination compounds of Co<sup>+3</sup> containing in the inner sphere polynitrogen heterocyclic ligands, tetrazole derivatives, are considered. Physical, chemical, and explosive properties of the complexes above studied and their feasibility to design initiation systems including the laser-activated ones is demonstrated.