

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В СИСТЕМАХ "НИТРАТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ – ФЛЕГМАТИЗАТОР (ИНГИБИТОР ГОРЕНИЯ)"

© Гатина Роза Фатыховна, Енейкина Татьяна Александровна,  
Романько Надежда Андреевна, Шутова Ирина Владимировна, Климович Ольга Викторовна,  
Хацринов Алексей Ильич, Сопин Владимир Федорович\*<sup>+</sup> и Фролов Александр Юрьевич\*

<sup>1</sup> ФГУП ФНПЦ «Государственный НИИ химических продуктов». Ул. Светлая, 1.  
г. Казань 420033. Республика Татарстан. Россия.

<sup>2</sup> Инновационный фонд «РиВКНОРОС». г. Москва. Россия.

\*Ведущий направление; <sup>+</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** порох, нитраты целлюлозы, 6-этокси-2,2,4-триметил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин, флегматизатор, водородные связи, ИК спектроскопия, ингибиторы горения.

### Резюме

Методом ИК спектроскопии оценена энергия водородных связей в системах "нитраты целлюлозы – ингибитор горения", что позволило расположить компоненты в следующий ряд: дифениламин, 6-этокси-2,2,4-триметилтетрагидрохинолин > централит I, централит II > дибутилфталат > 2,4-динитротолуол, согласующийся с рядом показателей Гильденбранда-Скэтчарда для твердо-кристаллических соединений.

### Введение

Термическая стойкость нитратов целлюлозы (НЦ) и порохов является одним из основных параметров при их изготовлении и важным критерием эксплуатационной пригодности изделий на их основе. Для ряда сферических порохов (Экстра О, Экстра С и др.) роль стабилизатора химической стойкости (СХС) выполняет не только дифениламин (ДФА), вводимый в состав гранулы, но и флегматизатор, находящийся в поверхностных слоях пороховых элементов. В качестве компонентов, выполняющих двойную функцию, применяются производные мочевины – централит I (Ц I) и централит II (Ц II). По этой причине возрастают и гарантийные сроки хранения флегматизированных сферических порохов (СФП), так как наблюдаемое уменьшение ДФА в процессе хранения незначительно в общем содержании СХС, которое составляет 6-7 масс. %.

Поскольку в последнее время предлагается использовать в качестве СХС 6-этокси-2,2,4-триметилтетрагидрохинолин (ФО-6ЕТ) [1, 2], то представляет интерес оценить возможность его использования и в качестве флегматизатора порохов. При этом предварительное прогнозирование диффузионной активности соединений можно проводить по показателям молекулярной массы или объема молекулы, показателю Гильденбранда-Скэтчарда, характеризующим совместимость соединений с НЦ. Однако зависимость коэффициента эффективной диффузии от первых двух показателей прослеживается только в одном гомологическом ряду. В противном случае необходим общий показатель, учитывающий суммарное действие различных факторов, например, энергия межмолекулярного взаимодействия, которую можно косвенно оценить по энергии образования водородных связей (ВС), т.к. известно, что снижение уровня термодинамического сродства НЦ-матрицы и низкомолекулярного вещества способствует усилению взаимодействия между молекулами. Главным методом изучения водородных связей служит колебательная спектроскопия, в первую очередь, инфракрасная (ИК).

На многочисленных примерах экспериментально установлено, что при образовании водородной связи частота продольных колебаний  $\nu(\text{OH})$  уменьшается. Это изменение  $\Delta\nu$  варьируется в пределах от  $10 \text{ см}^{-1}$  (для очень слабых связей) до  $2 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$  (для сильных связей). Уменьшение частоты тем больше, чем короче равновесное состояние Н-О...R. В несимметричных водородных связях полосы колебаний  $\nu(\text{OH})$  становятся шире. Это уширение тем сильнее, чем больше смещение частоты. Также следует отметить, что понижение частоты  $\nu(\text{OH})$  давно и широко утвердилось как основной признак ВС. Интерпретацию сдвига полосы с энергией связи проводили практически все исследователи, а ее усиление считали скорее сопутствующим вторичным явлением. Однако в последние годы произошел пересмотр взглядов и признание большей значимости величины усиления полосы поглощения с точки зрения оценки энергии образующихся водородных связей. Поэтому при проведении исследований межмолекулярных водородных связей в системах "НЦ – флегматизатор" были выделены и качественно оценены изменения спектров не только по величинам сдвигов полос поглощения, но и изменениям их интенсивностей.

### Результаты и дискуссия

Ко всем флегматизированным порохам предъявляются требования не только по химической, но и по физической стабильности, т.е. флегматизаторы при хранении не должны улетучиваться из пороха или мигрировать вглубь порохового зерна. Наиболее широко для этих целей применяются эндотермические вещества, образующие термодинамически устойчивые растворы с НЦ. В качестве наиболее распространенных в производстве сферических порохов можно выделить дибутилфталат, Ц I, динитротолуол (ДНТ), имеющие

Обычно содержание флегматизатора в порохе колеблется в пределах 2-6 масс. %, а глубина флегматизированного слоя составляет 30-60 мм. При этом средняя концентрация флегматизатора в пограничном слое равна ~20%. Учитывая это, были изготовлены образцы пороха, содержащие 20 масс. % изучаемого компонента. В качестве штатных аналогов нового флегматизатора IFO-6ET оценивались Ц I, Ц II, ДБФ, ДНТ, ДФА, физико-химические характеристики которых представлены в табл. 1. Состав порохов приведен в табл. 2.

Все образцы снимали в виде пленок на подложках из КВг на ИК-спектрофотометре *Specord 75 JR C.Ceis* в области 400-4000 см<sup>-1</sup> в стандартных условиях. Пленки готовили из растворов порохов в ацетоне. Затем пороха подвергали экстрагированию хлористым метиленом в аппаратах Соклетта. Экстракты и остатки в тюрбиках после экстракции также фотометрировали на ИК-спектрофотометре.

Для установления количественной оценки качественных изменений в ИК спектрах порохов были рассчитаны относительные характеристики ряда полос поглощения, в первую очередь, обусловленные наиболее реакционноспособными группировками исследуемых компонентов. Результаты исследований приведены в табл. 3-9.

Наибольший интерес представляют собой пороха с IFO-6ET, поскольку данный компонент был применен в пороходелии впервые. Результаты исследования порохов с IFO-6ET приведены в табл. 3, 4. Отметим, что в ИК спектрах порохов и остатков в тюрбиках после экстракции преобладают полосы поглощения НЦ и спектры практически идентичны стандартному спектру полимера. Однако наблюдается ряд изменений в области скелет-

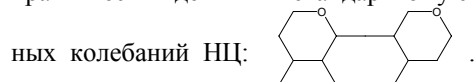


Табл. 1. Физико-химические характеристики флегматизаторов.

Соединение	Молекулярная масса, у.е.	Объем молекулы, нм <sup>3</sup>	Структурная формула	T <sub>пл.</sub> , °C	Термохимический коэффициент, β, кДж/% (ккал/%)	Показатель Гильденбранда, δ·10 <sup>6</sup> (Дж/м <sup>3</sup> ) <sup>0.5</sup> ((ккал/м <sup>3</sup> ) <sup>0.5</sup> )
2,4-Динитротолуол (ДНТ)	196	104.2*		50-54	0	45.6 (10.9)*
Централит I (Ц I)	268	198*		76	-96.4 (-23.7)	41.7* (9.9)*
Централит II (Ц II)	240	125.3		121	-104.2 (-23.0)	59.56 (14.3)
Дифениламин (ДФА)	169.23	42.54		52.9	-121.5 (-29.0)	68.8 (16.4)
Дибutilфталат (ДБФ)	278.35	208.3		-40**	-83.8 (-20.0)	39.3 (9.4)
IFO-6ET	219.32	158.4		38-39	-92.1 (-22.0)	27.1 (6.4)

Примечания: Показатель δ для НЦ составляет 48.7·10<sup>-6</sup> (Дж/м<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup>;

\*Значения получены расчетным путем по методике [4];

\*\*Температура застывания.

Так, вместо четко регистрируемого дублета при 1000-1020 см<sup>-1</sup> появляется монополоса и перегиб. Также в ИК спектре пороха до экстракции при 1500 см<sup>-1</sup> наблюдается полоса поглощения, характерная для молекулы IFO-6ET. Аналогичные изменения наблюдаются и в спектре пороха образца 15/05. Анализируя спектры и данные табл. 3, 4 можно отметить, что интенсивность и короткочастотный сдвиг полосы валентных колебаний ОН-группы увеличиваются как по сравнению с полосой исходной НЦ, так и при увеличении содержания IFO-6ET в порохе, что, по-видимому, связано с образованием межмолекулярных водородных связей с участием ОН-групп НЦ.

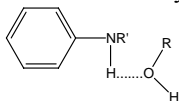
В ИК спектрах экстрактов образцов 14/05 и 15/05 изменений больше, чем в спектрах самого пороха. Обнаружено различное поведение NH и CH-групп в зависимости от содержания IFO-6ET. Так, наблюдается сдвиг полосы валентных колебаний NH-групп с  $\nu=3370$  до  $\nu=3340$   $\text{см}^{-1}$  с одновременным уменьшением интенсивности поглощения NH и CH-групп. Установлено, что при содержании IFO-6ET – 10 масс. % уменьшается интенсивность поглощения NH- групп, а интенсивность CH-групп при этом постоянна. В случае ввода 20 масс. % IFO-6ET наряду с NH-группами происходит уменьшение интенсивности CH-групп.

Аналогичная картина происходит с формой расщепления полосы поглощения при  $\nu=1600$   $\text{см}^{-1}$ . Так, она изменяется от дублета до слабого расщепления с одновременным увеличением ее в 2-3 раза. Также меняется вид спектра в области 600-1000  $\text{см}^{-1}$ , который по-видимому связан с влиянием содержания IFO-6ET в порохе. При этом происходит увеличение интенсивности и изменение формы полосы поглощения при  $\nu=1600$   $\text{см}^{-1}$ . При 20%-ом содержании IFO-6ET начинают принимать участие протоны не только ароматического кольца, но и CH-группы насыщенного гетероцикла, т.е. значительное увеличение содержания IFO-6ET приводит к началу сильного взаимодействия между молекулами НЦ и флегматизатора. Эти данные свидетельствуют о наличии многоступенчатого процесса взаимодействия IFO-6ET с НЦ:

1. При содержании IFO-6ET до 10 масс. % изменяются валентные колебания с участием NH-групп;

2. При увеличении содержания IFO-6ET от 10 до 20 масс. % наряду с изменениями в валентных колебаниях NH-групп, происходят и изменения в валентных колебаниях CH-групп.

Одновременно было исследовано влияние ДФА на изменение спектральных характеристик НЦ. Так, в ИК спектрах образца 17/05, в который введено 20 масс. % ДФА, в области валентных колебаний OH-групп 3400-3600  $\text{см}^{-1}$  можно отметить изменение формы полосы поглощения OH-групп по отношению к исходному спектру НЦ. Появляется короткочастотная полоса при 3410  $\text{см}^{-1}$  и два максимума при  $\nu=3480$   $\text{см}^{-1}$  и  $\nu=3560$   $\text{см}^{-1}$ . Эти данные свидетельствуют о наличии взаимодействия OH-групп НЦ, по-видимому, с NH-группой ДФА. Это предположение подтверждают данные расчета отношения интегральных полос поглощения, обусловленные колебаниями NH-групп и ароматического кольца ДФА. Из табл. 5 видно, что интенсивность поглощения NH-групп уменьшается почти в 3 раза. Это может быть обусловлено тем фактором, что при образовании межмолекулярных водородных связей типа

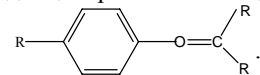


происходит «растяжка» длины и уменьшение энергии

колебаний NH-группы. Этим объясняется короткочастотный сдвиг, уменьшение интенсивности полосы поглощения и изменение ее формы, вместо дублета появляется монополоса. В ИК спектре экстракта пороха отмечено изменение интенсивности полосы поглощения в области 600-800  $\text{см}^{-1}$ . Как было отмечено ранее, изменения в этой области обусловлены, в первую очередь, наличием сопряжения с OH-группами НЦ. Это предположение подтверждается вырождением полосы поглощения при 1500  $\text{см}^{-1}$  в монополосу с небольшим плечом при  $\nu=1510$   $\text{см}^{-1}$ . Таким образом, можно сделать вывод о наличии водородных связей OH (НЦ) и NH (ДФА), причем энергия этого процесса того же порядка, что и у IFO-6ET с НЦ.

Результаты исследований порохов с Ц I и Ц II (образцы 16/05 и 18/05) приведены в табл. 6,7. Из спектров порохов до и после экстракции видно, что как и в случае с ДФА их ИК спектры аналогичны спектрам эталонов НЦ. Однако они имеют некоторые отличия по форме и интенсивности полос поглощения валентных колебаний OH-групп в области 3300-3600  $\text{см}^{-1}$ . Так, в спектре пороха до экстракции четко прослеживается сдвиг полосы поглощения OH-групп с 3400 до 3300  $\text{см}^{-1}$ , сопровождаемый уменьшением ее интенсивности. Это свидетельствует об образовании водородных связей OH-групп молекулы НЦ с атомом кислорода централита. Реакционно-

способными группами в данных соединениях являются молекулярные фрагменты



Для уточнения, какой из фрагментов вступает во взаимодействие с OH-группами НЦ, или в процессе образования связей участвуют обе группировки, на примере пороха с Ц II была проведена оценка изменения интегральных интенсивностей полос поглощения основных характеристик частот колебаний групп C=O, OH,  $\equiv$  CH. Из табл. 7 видно, что при увеличении отношения  $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{CH}}$  в спектре НЦ после экстракции, взаимодействие НЦ флегматизатором ослабляется. В ИК спектре же пороха до экстракции наблюдается уменьшение данного соотношения, что свидетельствует об образовании слабых водородных связей. В свою очередь, соотношение и форма полос поглощения валентных колебаний ароматического кольца при  $\nu=1500$  и 1600  $\text{см}^{-1}$  стабильно и близко к чистому Ц II. Этот факт свидетельствует о том, что ароматическое кольцо в процессе образования водородных связей не участвует. Что касается валентных колебаний  $=\text{C}=\text{O}$  при  $\nu=1660$   $\text{см}^{-1}$ , то в спектре экстракта пороха интенсивность этой полосы несколько снижается с одновременным ее изменением за счет образования водородных связей между OH и CO-группами.

Анализируя спектр пороха с Ц I, необходимо отметить следующие изменения ( табл. 6):

Табл. 2. Компонентный состав порохов, содержащих ингибиторы горения.

Образец	Содержание компонентов, масс. %
14/05	IFO-6ET-10
15/05	IFO-6ET-20
16/05	Ц I - 20
17/05	ДФА-20
18/05	Ц II -20
19/05	ДФФ -20
	ДФА-0.2
20/05	ДНТ-20
	ДФА-0.2

Примечание: содержание НЦ во всех образцах до 100%, ЭА-следы, влага – 0.1 масс. %. Ввод ДФА в обр. 19/05 и 20/05 обусловлен необходимостью обеспечения требуемой химической стойкости.

- уменьшается интенсивность и форма полосы валентных колебаний ОН-групп, происходит ее расщепление с появлением трех максимумов поглощения при  $\nu_1=3280 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2=3400 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_3=3500 \text{ см}^{-1}$ ;
- уменьшается интенсивность полосы поглощения валентных колебаний =C= групп ароматического кольца, т.е. изменения, наблюдаемые в спектрах практически идентичны изменениям в ИК спектрах пороха с ЦП.

Табл. 3. ИК-спектроскопические исследования СФП с ИФО-6ЕТ (обр. 14/05).

Наименование образца	$\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{CH}}$	$\nu_{\text{NO}_2}/\nu_{\text{CH}}$	$\nu_{\text{CH}}/\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{1500}/\nu_{1600}$	$\nu_{1500}/\nu_{\text{NH}3340}$	$\nu_{1500}/\nu_{\text{CH}2980}$	$\nu_{1500}/\nu_{1600(\text{HCl})}$
НЦ исходная	3440/ $\nu_{\text{CH}}=1.0$	36/33=1.09	-	-	-	-	-
ИФО-6ЕТ исходный	-	-	$\nu_{2980}/\nu_{3360}=1.29$	18/54=3.0	54/34=1.59	54/44=1.23	-
Остаток в тюбике	3440/ $\nu_{\text{CH}}=6/4=1.5$	36/31=1.16	-	-	-	-	-
Порох-пленка из ацетона	3400/ $\nu_{\text{CH}}=12/10=1.2$	46/38=1.21	-	Перекрытие НЦ (моно)	-	-	10/59=0.170
Экстракт пороха	-	-	54/18=3.0	62/54=1.15	62/18=3.44	62/54=1.15	Отсутствует (моно)

Табл. 4. ИК-спектроскопические исследования СФП с ИФО-6ЕТ (обр. 15/05).

Наименование образца	$\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{CH}}$	$\nu_{\text{NO}_2}/\nu_{\text{CH}}$	$\nu_{\text{CH}}/\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{1500}/\nu_{1600}$	$\nu_{1500}/\nu_{\text{NH}3340}$	$\nu_{1500}/\nu_{\text{CH}2980}$	$\nu_{1500}(\text{ИФО-6ЕТ})/\nu_{1600(\text{NO}_2)}$
НЦ исходная	3440/ $\nu_{\text{CH}}=5/1.0$	36/33=1.09	-	-	-	-	-
ИФО-6ЕТ исходный	-	-	44/34=1.29	54/18=3.0	54/34=1.59	54/44=1.23	-
Остаток в тюбике	3440/ $\nu_{\text{CH}}=19/4=4.75$	47/44=1.07	-	-	-	-	-
Порох-пленка из ацетона	3390/ $\nu_{\text{CH}}=12/7=1.71$	47/42=1.12	-	-	-	-	6/62=0.10
Экстракт пороха	-	-	45/21=2.14	67/50=1.34	67/21=3.2	67/45=1.49	-

Табл. 5. ИК-спектроскопические исследования СФП с ДФА (обр. 17/05).

Наименование образца	$\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{CH}}$	$\nu_{\text{NO}_2}/\nu_{\text{CH}}$	$\nu_{1500}/\nu_{\text{NO}_2}$	$\nu_{1500}/\nu_{1600}$	$\nu_{\text{NH}}/\nu_{\text{CH}}$	$\nu_{\text{NH}}/\nu_{1600}$
НЦ исходная	3440/ $\nu_{\text{CH}}=1.0$	36/33=1.09	-	-	-	-
ДФА исходный	-	-	-	25 дублет/36=0.694 (моно)	35 дублет/4=8.75	35 дублет/36.0=0.972
Остаток в тюбике	3440/ $\nu_{\text{CH}}=8/4=2.0$	35/34=1.03	Отс.	Отс.	-	-
Порох-пленка из ацетона	3400/ $\nu_{\text{CH}}=4/4=1.0$	30/27=1.11	20/43=0.465	Полосы перекрываются 19/22=0.864	-	4/22=0.182
Экстракт пороха	16/15=1.07	Отс.	Отс.	63/80=0.787	44 дублет/15=2.93	15/80=0.188

Таким образом, в системах “НЦ – Ц I” и “НЦ – ЦП” механизм образования водородных связей аналогичен. Причем, сила связи в этих системах близка, а степень изменения коэффициента  $\nu_{\text{C=O}}/\nu_{\text{C=C}}$  одного порядка.

Следует отметить, что энергия взаимодействия данных систем значительно ниже, чем в системах у “ИФО-6ЕТ – НЦ” и “ДФА – НЦ”.

ДФБ по агрегатному состоянию представляет собой жидкость и поэтому занимает особое положение в ряду флегматизаторов. Отметим, что ИК спектры экстрактов порохов (табл. 8), содержащих ДБФ, практически идентичны ИК спектрам исходных компонентов.

Табл. 6. ИК-спектроскопические исследования СФП с Ц I (обр. 16/05).

Наименование образца	$\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{CH}}$	$\nu_{\text{NO}_2}/\nu_{\text{CH}}$	$\nu_{1500(\text{Ц I})}/\nu_{\text{NO}_2}$	$\nu_{1660(\text{C=O Ц II})}/\nu_{1600 \text{ Ц II}}$	$\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{CH}}$	$\nu_{1500}/\nu_{1600}$
НЦ исходная	3440/ $\nu_{\text{CH}}=1.0$	36/33=1.09	-	-	-	-
Ц I исходный	-	-	-	40/36=1.11	6/23=0.261	0.81
НЦ - из тюбика после отмывания	3420/ $\nu_{\text{CH}}=7/4=1.75$	44/42=1.048	Отс.	-	-	-
Порох-пленка из ацетона	3400/ $\nu_{\text{CH}}=5/6=0.83$	33/34=0.97	20/52=0.385	-	-	-
Экстракт пороха	-	-	-	55/60=0.92	17/46=0.37	0.79

Наблюдается ряд изменений, которые как и в предыдущих случаях относятся к валентным колебаниям ОН-групп НЦ в области 3380-3600  $\text{см}^{-1}$  (сдвиг полосы валентных колебаний ОН-группы до 3380  $\text{см}^{-1}$ ) и к валентным колебаниям ароматического кольца при 1600  $\text{см}^{-1}$  (наблюдается вырождение дублета). Также уменьшается величина коэффициента соотношения валентных колебаний >C=O групп и ароматического кольца ДБФ. Таким образом, вероятно, и в системе “НЦ – ДБФ” возникают межмолекулярные связи. При оценке взаимодействия компонентов по степени смещения ОН-полосы можно сделать вывод о меньшем их взаимодействии в системе “НЦ – ДБФ”, чем в системах ИФО-6ЕТ, ДФА и централитов, но несколько выше, чем у ДНТ.

При исследовании системы “НЦ – ДНТ” установлено, что и в этом случае идет образование слабых межмолекулярных (водородных) связей, однако степень взаимодействия компонентов на порядок меньше, чем в предыдущих случаях. Этот вывод вытекает из большей идентичности ИК спектров поглощения исходного пороха и его экстракта, спектрам чистых компонентов НЦ и ДНТ. Небольшие отличия, наблюдаемые в области 600-1200 см<sup>-1</sup> и в области валентных колебаний ОН-групп НЦ показывают, что слабые легко распадающиеся связи образуются между ОН-группами НЦ, и NO<sub>2</sub>-группами ароматического кольца ДНТ. В данном случае происходит уменьшение величины коэффициента отношения интенсивности полос поглощения валентных колебаний ароматического кольца (табл. 9), что является свидетельством ослабления (растягивания) силы связи Ag-NO<sub>2</sub>. Качественные изменения в экстракте пороха наблюдаются, в основном, в области валентных колебаний ОН-группы, в которых появляются два пика: один – связанная ОН-группа, второй при 3600 см<sup>-1</sup> – свободная ОН-группа. В целом спектры стабильны. Так, ν<sub>ОН</sub>-разделена на три максимума при ν<sub>1</sub> =3280 см<sup>-1</sup>; ν<sub>2</sub>=3400 см<sup>-1</sup>; ν<sub>3</sub>=3500 см<sup>-1</sup>. В остальных областях спектра изменений полос не отмечено, кроме колебаний ароматического кольца и С=О валентных колебаний. Следовательно образование водородных связей идет, в первую очередь, по группе С=О, но оно более слабое, чем у всех выше рассмотренных соединений. Энергия С=О-групп и интенсивность поглощения полосы ν<sub>сo</sub> при 1500 см<sup>-1</sup> уменьшаются.

Табл. 7. ИК-спектроскопические исследования пороха с Ц II (обр. 18/05).

Наименование образца	ν <sub>ОН</sub> /ν <sub>СН</sub>	ν <sub>NO<sub>2</sub></sub> /ν <sub>СН</sub>	ν <sub>1500 (ЦII)</sub> /ν <sub>NO<sub>2</sub></sub>	ν <sub>1660(С=O)</sub> /ν <sub>1600 ЦII</sub>	ν <sub>1500</sub> /ν <sub>1600</sub>
НЦ исходная	3440/ν <sub>СН</sub> =1.0	36/33=1.09	-	-	-
Ц II исходный	3440/ν <sub>СН</sub> =6/14=0.43	-	-	45/47=0.96	36/44=0.82
НЦ из тюбика после отмывания	4/3=1.33	35/33=1.06	Отс.	-	-
Порох-пленка из ацетона	5/8=0.625	46/45=1.02	23/66=0.35	-	-
Экстракт пороха	-	-	-	46/56=0.82	23/32=0.80

Табл. 8. ИК-спектроскопические исследования пороха с ДБФ (обр.19/05).

Наименование образца	ν <sub>ОН</sub> /ν <sub>СН</sub>	ν <sub>NO<sub>2</sub></sub> /ν <sub>СН</sub>	ν <sub>С=O(1720)</sub> /ν <sub>1600</sub>
НЦ исходная	3440/ν <sub>СН</sub> =1.0	36/33=1.09	-
ДФА исходный	3420/ν <sub>СН</sub> =11/57=0.19	-	73/30=2.43
Остаток в тюбике (после экстракции)	3440/ν <sub>СН</sub> =5/5=1.0	54/48=1.125	-
Порох-пленка из ацетона	3400/ν <sub>СН</sub> =4/10=0.4	48/44=1.09	-
Экстракт пороха	3380/ν <sub>СН</sub> =13/50=0.26*	-	63/34=1.853

Примечание: \* Взаимодействие идет по ароматическому кольцу, т.к. изменения в спектре заключаются в исчезновении расщепления полосы при ν<sub>1660</sub> и появлении новой полосы при 1490 см<sup>-1</sup>, т.е. разделении полосы на две составляющие.

Табл. 9. ИК-спектроскопические исследования СФП с ДНТ (обр.20/05).

Наименование образца	ν <sub>ОН</sub> /ν <sub>СН</sub>	ν <sub>NO<sub>2</sub></sub> /ν <sub>СН</sub>	ν <sub>NO<sub>2</sub></sub> /ν <sub>СН (3100)</sub>	ν <sub>NO<sub>2</sub><sup>ас</sup></sub> /ν <sub>NO<sub>2</sub><sup>с</sup></sub>	ν <sup>ас</sup> /ν <sub>ar (1600)</sub>
НЦ исходная	3440/ν <sub>СН</sub> =1.0	36/33=1.09	-	-	-
ДФА исходный	-	-	36/22=1.636	36/37=0.973	36/37=0.973
Остаток в тюбике	3420/ν <sub>СН</sub> =4/11=0.364	47/44=1.068	Отс.	Отс.	Отс.
Порох-пленка из ацетона	3420/ν <sub>СН</sub> =5/8=0.625	48/42=1.143	39/6=6.5	39/44=0.886	39/21=1.86
Экстракт пороха	3400/ν <sub>СН</sub> =8/10=0.8	-	33/21=1.57	33/34=0.97	33/43=0.767
	3600/ν <sub>СН</sub> =7/10=0.7				

Проведенные ИК-спектроскопические исследования систем “НЦ – флегматизатор” свидетельствуют об изменениях водородных связей по сравнению с чистым НЦ. Рассмотренные соединения по убыванию энергии взаимодействия с полимером располагаются в следующий ряд: ДФА, ИФО-БЕТ > Ц I и Ц II > ДБФ > ДНТ, который согласуется с рядом показателей Гильденбранда-Скэтчарда для твердокристаллических соединений (табл. 1). Это подтверждает возможность оценки термодинамического сродства флегматизатора (пластификатора) с НЦ по энергии образования водородных связей.

### Выводы

Изучены ИК спектры систем “нитраты целлюлозы – флегматизатор”. Установлено образование межмолекулярных водородных связей. Выделены и качественно оценены изменения спектров как по величине сдвигов полос поглощения наиболее реакционноспособных группировок, так и по изменениям их интенсивностей.

На основании энергии водородных связей получен ряд активности твердокристаллических компонентов: дифениламин, 6-этоксиди-2,2,4-триметилтетрагидрохинолин > централит I, централит II > дибутилфталат > 2,4-динитротолуол, что позволяет прогнозировать их диффузионную активность в процессе флегматизации нитратцеллюлозных порохов.

### **Литература**

- [1] Иванов Ю.А., Фролов А.Ю., Осин В.В., Перевезенцев В.М., Ляпин Н.М. и др. Патент РФ 22229467, МПК<sup>7</sup> С06В 25/18, 21/00, 25/28, С06Д 5/00. Стабилизатор химической стойкости нитроцеллюлозных порохов и твердых ракетных топлив и способ их обработки. №2003125795. Заявл.25.08.2003; опубл.27.05.2004. Бюлл. **2004**. №15.
- [2] Р.Ф Гагина., Т.А Енейкина., В.Ф Сопин., А.А Староверов. и др. К вопросу применения нового стабилизатора химической стойкости. *Бутлеровские сообщения*. **2005**. Т.6. №1. С.75-80.
- [3] Михайлов Ю.М., Ляпин Н.М., Сопин В.Ф. и др. Сферические пороха. *Черноголовка: ИПХФ РАН*. **2003**. 204с.
- [4] Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: *Химия*. **1983**. 248с.