



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 82308

(13) C2

(51) МПК (2006)

C06B 31/36 (2006.01)

C06B 27/00

C07C 281/00

C07D 249/14 (2007.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ПРИГОТУВАННЯ СУМІШЕВОЇ ВИБУХОВОЇ РЕЧОВИНИ ТА СУМІШЕВА ВИБУХОВА РЕЧОВИНА, ЯКА МІСТИТЬ ПОХІДНІ ГІДРАЗИНУ, ОДЕРЖАНІ ЦИМ СПОСОБОМ

1

2

(21) 2003021300

(22) 13.02.2003

(24) 10.04.2008

(46) 10.04.2008, Бюл.№ 7, 2008 рік

(72) ПАНАСЮК ОЛЕКСАНДР ГРИГОРОВИЧ, UA,
ШЕСТОЗУБ АНАТОЛІЙ БОРИСОВИЧ, UA(73) ПАНАСЮК ОЛЕКСАНДР ГРИГОРОВИЧ, UA,
ШЕСТОЗУБ АНАТОЛІЙ БОРИСОВИЧ, UA

(56) RU, 2148579, C1, 10.05.2000

RU, 2152389, C1, 10.07.2000

GB, 1428348, A, 17.03.1976

US, 3950421, A, 13.03.1976

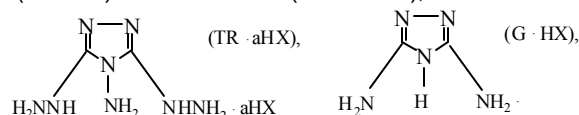
US, 4628103, A, 09.12.1986

US, 5041661, A, 20.08.1991

(57) 1. Спосіб одержання сумішевої вибухової речовини, що включає одержання вибухової речовини - триаміногуанідинію нітрату - гідразінолізом дициандіаміду (ДЦДА) у присутності солі неорганічної кислоти з виділенням цільового продукту, причому в процесі реакції одержують побічні речовини, який **відрізняється** тим, що побічними речовинами реакції є суміш азотнокислих або хлорнокислих солей похідних гідразину, для гідразінолізу використовують речовини складу А- гідразин або суміші гідразину з гідразин-гідратом, або гідразин-гідрату і води, гідразіноліз ведуть в присутності солей неорганічних кислот складу N_2H_5X , де $X = NO_3^-$, ClO_4^- , при те-

мпературі 64-100 °С протягом 3-5 годин при мольному співвідношенні $v(N_2H_5X):v(A):v(ДЦДА) = (0,1 \div 1,3):(2,5-4,9):1,0$ в водному чи спиртово-водному розчині з наступним частковим або повним видаленням розчинника упарюванням його при температурі 50-80 °С.

2. Сумішева вибухова речовина, що містить похідні гідразину, отримані за п. 1, яка **відрізняється** тим, що продукт гідразінолізу ДЦДА у присутності солей складу N_2H_5X містить похідні гідразину загальних формул:

$$(H_2NNH)_2C = NNH_2 \cdot aHX (TAG \cdot aHX),$$


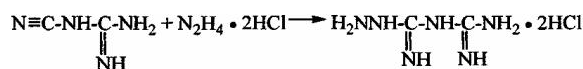
N_2H_5X , де $X = NO_3^-$, ClO_4^- та речовини N_2H_4 , $N_2H_4 \cdot H_2O$, причому отримана сумішева ВР містить, мас. %:

TAG · aHX	0,5 ÷ 98,3
TR · aHX	1,0 ÷ 95,0
G · HX	0,1 ÷ 20,0
N_2H_5X	0,2 ÷ 50,0
N_2H_4	0,1 ÷ 10,0
$N_2H_4 \cdot H_2O$	0,1 ÷ 10,0
H_2O	0,2 ÷ 15,

Винахід відноситься до області загальної й органічної хімії, а безпосередньо до хімії й технології отримання вибухових речовин, які містять похідні гідразину - продукти гідразінолізу дициандіаміду (ДЦДА) (ціангуанідину).

Відомий спосіб одержання солей продуктів гідразінолізу ціангуанідину взаємодією останнього з дигідрохлоридом гідразину в водному розчині

при 50°C з одержанням солі проміжного похідного гідразину-дигідрохлориду-1-амінобігуаніду

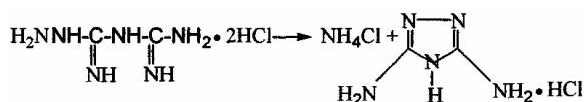


який потім циклізується протягом 2-х годин при температурі не вище 50°C за схемою

(13) C2

(11) 82308

(19) UA



[Десенко С.Н., Орлов В.Д. Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов. - Харьков. - 1998. - 148с.]

До недоліків вказаного способу можна віднести складність подальшого виділення вільної основи з розчину її хлориду внаслідок високої розчинності останнього, а також те, що одержана основа, тим більше - гідрохлорид, не володіють значною енергоємністю.

Найближчим за технічною суттю та результатом, що досягається, є спосіб отримання азотно-кислого триаміногуанідинію (ТАГН) дією гідрозин-гідрату на дициандамід (ДЦДА) (гідрозинолізом ДЦДА) за присутності нітрату гідрозинію при температурі 85-90°C протягом 3,5 годин при молярному співвідношенні $\nu(\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3):\nu(\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}):\nu(\text{ДЦДА})=1,25:3:1$ в водному розчині при перемішуванні з наступним виділенням цільового продукту фільтруванням. Отримана сіль - ТАГН - є індивідуальною бризантною ВР, а також компонентом ТРП [Carignan I.P., Satriana D.R. Differential thermal analyses of nitramines, amine salts and guanidine derivatives // J. Org. Chem. - 1967. - v.32, №2. - P.285-289].

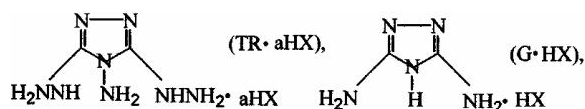
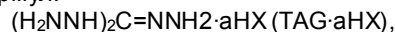
Недоліками способу є, по-перше, те, що отримується тільки нітрат триаміногуанідинію, який має значний від'ємний кисневий баланс (КБ=-33,5%); по-друге використовується тільки основний продукт гідрозинолізу (вихід ТАГН становить 87,5%), а побічні речовини, які знаходяться в реакційній масі та можуть представляти цінність як енерговмістні речовини, виводяться з фільтратом; по-третє для гідрозинолізу застосовують тільки гідрозин-гідрат, а взаємодія відбувається тільки у водному розчині, що суттєво збільшує витрати енергії на концентрування продукту.

В основу винаходу поставлена задача одержати сумішеву вибухову речовину (ВР) гідрозинолізом циангуанідину за присутності аніонів кислот - окислювачів (азотної та хлорної) таким шляхом, який передбачив би комплексне використання продуктів реакції гідрозинолізу, та виключав би селективне видалення якогось одного продукту реакції, що автоматично включало б побічні продукти - відходи хімічної взаємодії, та отримання при цьому сумішевих ВР, які мають підвищену енергоємність (тротильовий еквівалент (>1), невисоку чутливість до механічних впливів, задовільний діапазон значень кисневого балансу (КБ)).

Поставлена задача досягається тим, що відомий спосіб одержання вибухової речовини, що включає одержання вибухової речовини - триаміногуанідинію нітрату (похідної гідрозину) - гідрозинолізом дициандиаміду (ДЦДА) у присутності солі неорганічної кислоти з виділенням цільового продукту, причому в процесі реакції одержують побічні речовини, який відрізняється тим, що побічними речовинами реакції є суміш азотнокислих або хлорнокислих солей похідних гідрозину, для гідрозинолізу використовують речовини складу А - гідрозин або суміші гідрозину з гідрозин-гідратом, або

гідрозин-гідрату і води, гідрозиноліз ведеться у присутності солей неорганічних кислот складу $\text{N}_2\text{H}_5\text{X}$, де $\text{X}=\text{NO}_3, \text{ClO}_4$, при температурі 64-100°C протягом 3-5 годин при молярному співвідношенні $\nu(\text{N}_2\text{H}_5\text{X}):\nu(\text{А}):\nu(\text{ДЦДА})=(0,1\div4,3):(2,5\div4,9):1,0$ в водному чи спиртововодному розчині з наступним частковим або повним видаленням розчинника упарюванням його при температурі 50-80°C.

Крім того, поставлена задача досягається тим, що вибухова речовина, містить похідні гідрозину, отримані згідно винаходу та відрізняється тим, що продукт гідрозинолізу ДЦДА у присутності солей складу $\text{N}_2\text{H}_5\text{X}$ містить похідні гідрозину загальних формул:



$\text{N}_2\text{H}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-$) та речовини $\text{N}_2\text{H}_4, \text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$, причому отримана сумішева ВР містить, мас. %:

TAG·aHX - 0,5÷98,3

TR·aHX - 1,0÷95,0

G·HX - 0,1÷20,0

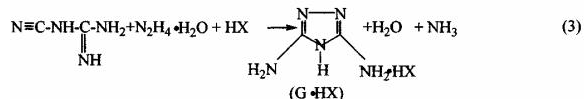
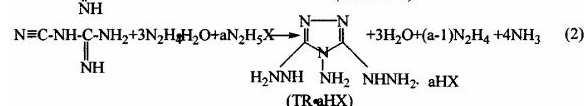
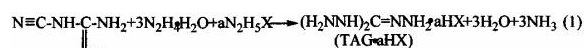
$\text{N}_2\text{H}_5\text{X}$ - 0,2÷50,0

N_2H_4 - 0,1÷10,0

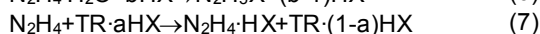
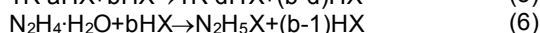
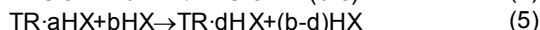
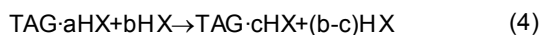
$\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ - 0,1÷10,0

H_2O - 0,2÷15,0

При взаємодії гідрозину чи гідрозин-гідрату з дициандиамідом за присутності солі кислоти відбуваються в загальному вигляді наступні процеси (наводяться на прикладі гідрозин-гідрату):



Після чого можливо прибавлення кислоти НХ та протікання процесів:



де $\text{a}=0,1\div2,0$;

$\text{b}=0,0\div3,0$;

$\text{c}=1,0\div2,0$;

$\text{d}=0,7\div2,0$;

$\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-$, причому а - всяке дійсне число в вищезазначеному інтервалі, до того ж умови гідрозинолізу підібрані таким чином, щоб мінімізувати протікання процесу (3). В загальному випадку при підвищенні температури реакції доля процесу (1) зростає.

Суттєвими відмінностями винаходу в порівнянні з прототипом є:

- використання, крім азотної кислоти, хлорної, що приводить до збільшення енергоємності отриманих сумішевих ВР;

- розширення температурного діапазону гідразинолізу та стехіометричного співвідношення реагентів, що дозволяє змінювати співвідношення компонентів сумішевої композиції та її КБ в значних межах;

- комплексне використання продуктів хімічної взаємодії, яке виключає селективне виділення того чи іншого продукту реакції та утворення побічних продуктів або рідких чи твердих відходів процесу гідразинолізу ДЦДА;

- присутність в ряді сумішевих композицій води або водного розчину гідразин-гідрату надає останнім малу чутливість до механічних впливів, більшу безпечність в роботі з ними.

Наведемо приклади виконання даного винаходу.

Приклад 1. Одержання триаміногуанідинію азотнокислого (прототип).

В 0,5л - реактор із мішалкою вміщують розчин 23,75г $N_2H_5NO_3$ в 35мл 85% гідразин-гідрату. Потім прибавляють 16,8г дициандіаміду. Реакційну масу нагрівають при перемішуванні протягом 3,5 годин до 85-90°C. Потім прибавляють 110мл води. Нагрівання реакційної маси проводять до повного розчинення твердої фази. Розчин потім охолоджують до 0-5°C. Через деякий час продукт реакції відфільтровують, промивають льодяною водою та висушують. Вихід 29,3г (87,5%). Тпл.=215-216°C. Знайдено, % N = 58,42; обраховано, % N = 58,68.

Приклад 2. Одержання сумішевої вибухової речовини, яка містить 34,4±0,5% зв'язаного азоту.

В 1л - реактор із мішалкою та зворотним холодильником вміщують 100мл 75% гідразин-гідрату. Потім прибавляють 88,4г $N_2H_5ClO_4 \cdot 0,5H_2O$. Реакційну масу нагрівають при перемішуванні до 30-50°C до повного розчинення солі. Потім прибавляють 42г ДЦДА. Реакційну масу нагрівають до температури 89-95°C та витримують при цій температурі протягом 3-х годин. При цьому інтенсивно виділяється аміак. Реакційну масу охолоджують до 50-80°C й при цій температурі впарюють під вакуумом 35-40мл рідини. Протягом наступних 24 годин із реакційної маси може випасти 20-40г твердої фази. Загальний вміст азоту в одержаній сумішевій ВР, яка містить рідку і тверду фазу, становить 34,4±0,5%; питомий об'єм газів при вибусі 940л/кг.

Приклад 3. Одержання сумішевої вибухової речовини, яка містить 34,0±0,5% зв'язаного азоту.

В реактор із мішалкою та зворотним холодильником вміщують 63мл безводного гідразину та 147мл 85% гідразин-гідрату, розведеного в 400мл безводного 2-пропанолу. До розчину при зовніш-

ньому охолодженні та перемішуванні доливають 130мл 69% $HClO_4$ так, щоб температура його не перевищувала 50-70°C. Потім прибавляють 84г ДЦДА. Реакційну масу перемішують при температурі 80-85°C протягом 2,5-3,5 годин. Потім із реакційної маси відігнали ≈500мл 80% 2-пропанолу, вміст $N_2H_4 \cdot H_2O$ в якому, за даними титрування, становить 3%. Із залишку після охолодження його до кімнатної температури випадає 90-100г твердої фази. Вміст N в отриманій сумішевій двохфазній ВР становить 34,3±0,5% (масс.); питомий об'єм газів при вибусі 926л/кг; вміст води 11%.

Приклад 4. Одержання сумішевої ВР, яка містить 34,8±0,5% зв'язаного азоту.

В реактор, устаткований трубками для введення газу, мішалкою та зворотним холодильником, вміщують 105мл 85% гідразин-гідрату. Потім при інтенсивному перемішуванні й зовнішньому охолодженні холодною водою доливають 10мл 69% $HClO_4$ в 150мл метанолу. Потім охолодження знімають й додають 28г ДЦДА. Реакційну масу нагрівають до температури 60-65°C перемішуючи протягом 0,5 годин, а потім без перемішування протягом 3,5 годин в потоці азоту. Після цього суміш охолоджують, прибавляють при зовнішньому охолодженні 55мл 69% $HClO_4$. Реакційну масу впарюють під вакуумом при температурі 70-80°C. Вміст $N_2H_4 \cdot H_2O$ в відгоні (за даними титрування) становить 6,2г. Залишок представляє собою напіврідку в'язку масу, яка при охолодженні до температури 5-10°C твердіє. Вміст зв'язаного азоту в отриманій сумішевій ВР становить 34,8±0,5% (масс.); питомий об'єм газів при вибусі 836л/кг; вміст води 1-2%.

Приклад 5. Одержання сумішевої вибухової речовини, яка містить 50,5±0,5% зв'язаного азоту.

В реактор із мішалкою, краплинною лійкою та зворотним холодильником вміщують 51мл 98% гідразин-гідрату, 26мл 97% N_2H_4 . При перемішуванні прикапують 100мл 2-пропанолу, потім додають 71,3г $N_2H_5NO_3$ та 42г ДЦДА. Суміш нагрівають до 82-86°C та при даній температурі витримують протягом 3,5-4,0 годин, після чого охолоджують до 0-10°C і при перемішуванні та зовнішньому охолодженні прикапують 48мл 70% HNO_3 . Потім реакційну масу впарюють на роторному вакуумному впарювачеві при 40-50°C, залишок охолоджують. Отримують сумішеву ВР, в якій вміст зв'язаного азоту становить 50,5±0,5% (масс.); питомий об'єм газів при вибусі ≈1030л/кг; вміст води 2%.

Інші методики отримання виглядають аналогічно. Умови отримання та склад одержаних сумішевих ВР наведені в таблиці 1. В таблиці 2 наведені деякі розраховані параметри отриманих сумішевих ВР, які характеризують їх вибухову здатність.

Таблиця 1

Умови отримання та склад сумішевих ВР, які містять продукти гідразінолізу дициандіаміду

№ п/п	Молярне співвідношення вихідних реагентів. Розчинник	Тем- пера- тура проце- су, °C	Трива- лість проце- су, год	Склад сумішевого ВР, % мас.							Авіон X
				TAG-aHX	TR-aHX		G-HX	N ₂ H ₅ X	$\frac{N_2H_4}{N_2H_4 \cdot H_2O}$	H ₂ O	
					TR-HX	TR-2HX					
1	2	3	4	5	6	7	8	10	10	11	12
1	v(N ₂ H ₄ ·H ₂ O): v(N ₂ H ₅ NO ₃): v(ДЦДА)=3,0 : 1,25 : 1,0 Розчинник - Н ₂ О (прототип)	85-90	3,5	a=1 99,5							NO ₃
2	v(N ₂ H ₄ ·H ₂ O): v(N ₂ H ₅ ClO ₄ ·0,5H ₂ O): : v(ДЦДА)=3,0 : 1,25 : 1,0 Розчинник - Н ₂ О	85-95	3,0	a=1 76,4	1,1		0,2	12,5	<u> </u> 0,1	9,7	ClO ₄
3	v(N ₂ H ₄ ·H ₂ O): v(N ₂ H ₄): v(HClO ₄): v(ДЦДА) = 2,5 : 2,0 : 1,5:1,0 Розчинник – 2-пропанол	80-85	2,5- 3,5	a=1 30,0	35,6		0,3	19,1	<u> </u> 4,0	11,0	ClO ₄
4	v(N ₂ H ₄ ·H ₂ O): v(N ₂ H ₅ ClO ₄ ·0,5 Н ₂ О): : v(ДЦДА)=3,0 : 1,0 : 1,0 Розчинник - Н ₂ О	65-70	4,0	a=1 3,7	90,9		1,0	0,2	<u> </u> 1,9	2,3	ClO ₄
5	v(N ₂ H ₄ ·H ₂ О):v(N ₂ H ₅ ClO ₄ ·0,5H ₂ О): :v(ДЦДА): v (HClO ₄) = =2,4:1,2:1,0:0,3 Розчинник - Н ₂ О + EtOH	86-90	3,0- 4,0	a=1,5 92,4	1,0		0,1	0,4	<u> </u> 0,1	6,0	ClO ₄
6	v(N ₂ H ₄ ·H ₂ О):v ₁ (HClO ₄): :v(ДЦДА): :v ₂ (HClO ₄) = =5,4:0,35:1,0:1,9 Розчинник - Н ₂ О + CH ₃ OH	65-68	3,5- 4,0	0,5	44,1	21,0	0,2	32,1	<u> </u> 0,1	2,0	ClO ₄
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
7	v(N ₂ H ₅ ClO ₄ ·0,5H ₂ О): v(N ₂ H ₄ ·H ₂ О): :v(ДЦДА): v(HClO ₄) = =1,0:3,6:1,0:1,0 Розчинник - Н ₂ О	65-68	3,5- 4,5	54,9	1,5		0,4	36,0	<u> </u> 2,7	4,5	ClO ₄
8	v(N ₂ H ₅ ClO ₄ ·0,5H ₂ О): v(ДЦДА): :v(N ₂ H ₄ ·H ₂ О): v(HClO ₄) = =0,3:1,0:4,8:1,7 Розчинник - Н ₂ О	64-70	3,5- 4,0	0,5	61,2		0,7	32,8	<u> </u> 1,8	3,0	ClO ₄
9	v(N ₂ H ₄ ·H ₂ О): v(HNO ₃): v(ДЦДА)= =4,0 : 1,0 : 1,0 Розчинник - Н ₂ О	65-70	3,5- 4,0	0,5	90,4		1,1	0,3	<u> </u> 0,1	7,6	NO ₃
10	v(N ₂ H ₄ ·H ₂ О): v(N ₂ H ₅ NO ₃): :v(ДЦДА): v (HNO ₃) =4,5:0,6:1,0:1,4 Розчинник - Н ₂ О	65-72	4,0- 4,5	0,5	60,0		0,6	30,0	<u> </u> 0,9	4,0	NO ₃
11	v (N ₂ H ₅ NO ₃): v(N ₂ H ₄ ·H ₂ О): :v(ДЦДА)=1,25 : 3,1 : 1,0 Розчинник - Н ₂ О	65-70	4,0- 4,5	38,1	46,7		0,5	10,9	<u> </u> 1,8	2,0	NO ₃
12	v(N ₂ H ₅ NO ₃): v(N ₂ H ₄ ·H ₂ О):v(N ₂ H ₄): :v(ДЦДА) :v(HNO ₃) =1,5:2,0:1,6:1,0: 1,5 Розчинник – 2-пропанол	82-86	3,5- 4,0	44,4	0,8		0,1	51,6	<u>0,3</u> 0,8	2,0	NO ₃

Таблиця 2

Деякі розраховані параметри сумішевих ВР, які містять продукти гідразінолізу
дициандіаміду

№ п/п	Енергія вибуху, кДж/кг		Питомий об'єм газів при вибусі (л/кг)	Вміст активного кисню, %	Вміст зв'язаного азоту, %	Кисневий баланс, %
	Середня	Максимальна				
1	2700	3090	1140	28,7	58,7	-33,5
2	4420	4650	940	30,1	34,4	-9,0
3	4350	4630	926	29,3	34,3	-9,8
4	4500	5100	870	25,0	45,4	-26,2
5	5340	5340	862	35,2	30,8	0,0
6	5270	5430	836	35,0	34,8	-3,9
7	5160	5200	852		33,6	-4,0
8	5050	5600	860	32,2	36,0	-8,5
9	3130	3800	1090	21,5	56,0	-39,0
10	3820	4550	1040	30,2	55,0	-26,5
11	3330	4000	1080	27,3	58,0	-33,0
12	3800	4000	1030	39,0	50,5	-11,0