

НЕКОТОРЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ СРЕДСТВ ИНИЦИИРОВАНИЯ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

М. А. Илюшин, И. В. Шугалей, И. В. Целинский, А. В. Гарабаджиу

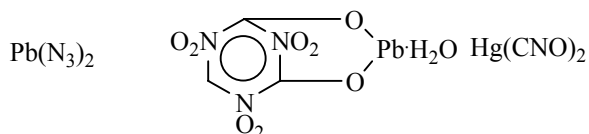
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия
e-mail: shugalei@mail.ru

Поступило в редакцию 11 сентября 2012 г.

В настоящей работе рассмотрено современное состояние вопроса по замене инициирующих взрывчатых веществ, используемых в промышленных изделиях, на более безопасные. Обоснована необходимость такой замены вследствие высокой токсичности металлов, входящих в состав используемых в настоящее время штатных средств инициирования. Рассмотрены вопросы токсичности металлов, входящих в первичные взрывчатые вещества.

Ключевые слова: средства инициирования, «зеленые» взрывчатые материалы, тяжелые металлы, ртуть, свинец, медь, никель, токсичность, экологическая безопасность.

В течение XX века основными инициирующими веществами, используемыми для снаряжения средств инициирования в горной промышленности, были азид свинца (АС), стифнат свинца (ТНРС) и гремучая ртуть, которая в настоящее время повсеместно запрещена к применению в коммерческих средствах инициирования, но в России в небольших количествах производится до сих пор.



Азид свинца, АС Стифнат свинца, ТНР Гремучая ртуть

Ртуть считается суперэкоотоксикантом XXI века. По современной классификации она относится к первой группе чрезвычайно токсичных веществ [1]. Ртуть относится к канцерогенным веществам и при продолжительном ее депонировании в организме могут возникнуть грануломы и злокачественные опухоли, что было показано в опытах на животных [2]. Ртуть и ее производные токсичны по отношению к биологическим системам, особенно к теплокровным организмам, поскольку кати-

оны ртути Hg^{+1} и Hg^{+2} легко образуют комплексы с различными протеинами. По современным представлениям, ртуть и особенно ртутьорганические соединения относятся к ферментным ядам, в результате ингибируется действие ряда ферментов, что приводит к нарушению основных метаболических процессов [3]. При одних и тех же условиях степень отравления во многом зависит от индивидуальных особенностей организма. Дети и женщины оказываются более чувствительными к ртутным отравлениям [4]. Соединения ртути оказывают токсическое действие на нервную систему. При хроническом отравлении ртутью имеет место появление у человека раздражительности, при этом нарушается сон, слабеет память [5]. При хроническом действии солей ртути на теплокровные организмы происходят многофункциональные нарушения в нервной системе, снижается острота зрения, наблюдается дрожание конечностей [6]. В морских экологических системах катионы ртути легко превращаются в алкилированные формы $Hg^{+2} \rightarrow Hg(R)^+ \rightarrow Hg(R)_2$, которые гораздо более токсичны, чем исходные катионы ртути [7]. Такие органометаллические соединения ртути остаются в организме значи-

тельно дольше по сравнению с простыми солями и их выведение является чрезвычайно сложной задачей. В результате хронического отравления соединениями ртути происходят нарушения в сердечно-сосудистой системе: замедляется или ускоряется сердечный ритм, понижается кровяное давление, что объясняется блокадой сульфгидрильных групп хеморецепторов стенок сосудов [8]. Ртуть и ее соединения влияют на половые железы, воздействуют на зародыш, вызывая пороки развития. Отравление ртутью сопровождается нарушением слуха, расстройством речи, болями в конечностях [9]. Эти явления практически необратимы и требуют длительного лечения, хотя бы для их снижения. Указанные симптомы могут появиться спустя месяцы, а иногда годы после отравления [8]. Особенно выражены перечисленные проявления при отравлении метилртутью [10], высокая токсичность малых доз которой обусловлена ее способностью проникать через биологические мембраны, проникать в головной и спинной мозг, преодолевать плацентарный барьер [11]. У матерей, перенесших легкое отравление ртутью, родились дети с церебральным параличом. У кормящих матерей ртуть попадает в грудное молоко, а затем в кровь младенцев [12].

В проблеме ртутной интоксикации особое место занимает вопрос о микромеркуризации – совокупности патологических изменений, которые возникают в результате длительного воздействия на организм паров ртути в очень небольших концентрациях [13]. Выделяют несколько степеней микромеркуризации. Первая степень характеризуется снижением работоспособности, быстрой утомляемостью, повышенной возбудимостью. При второй степени эти явления становятся более выраженными, появляются головные боли, ничем не оправданное беспокойство. При хроническом отравлении ртутью происходит ее депонирование в организме [4].

Использование сотен миллионов капсулей-детонаторов (КД), электродетонаторов (ЭД) и капсулей-воспламенителей (КВ) содержащих АС и ТНРС привело к тому, что сотни килограммов суперэкоотоксиканта свинца попадают ежегодно в окружающую среду, нанося вред как экосистемам, так и персоналу. Например, обследование стрельбища ФБР в Квантико, Вирджиния, США, проведенное в 1991 году, показало превышение содержания свинца в крови гражданских служащих

в 10 раз по сравнению с федеральной медицинской нормой [14]. Свинец входит, наряду с кадмием и ртутью, в состав “мрачной тройки” наиболее токсичных промышленных цветных металлов [15]. Особую опасность свинец представляет для женщин, так как он обладает способностью проникать через плаценту [16], а также накапливаться в грудном молоке [17]. Показано, что при хронической интоксикации свинцом у женщин резко падает иммунитет [18] и значительно возрастает число гинекологических заболеваний. Свинец активно влияет на биосинтез белка, энергетический обмен в клетке и на ее генетический аппарат [19]. Свинец угнетает ряд ферментов, участвующих в биосинтезе порфиринов, тем самым угнетая его. Свинец также подавляет активность SH-содержащих ферментов, вызывает заметные отклонения в липидном обмене, повышая в плазме уровень общего, не связанного с белками, холестерина [20]. Считают, что свинец предрасполагает к развитию атеросклероза. Дети более чувствительны к токсическому воздействию свинца, чем взрослые [21, 22]. Свинец активно накапливается в костной ткани [23, 24]. Помимо костной ткани, свинец откладывается в селезенке, печени, почках, головном мозге и других органах [23]. Свинец воздействует на сердечно-сосудистую систему, вызывая заболевания сердца [25]. Высокие концентрации свинца, угнетая процессы тканевого дыхания, фосфорилирования и активного транспорта, вызывают функциональные и морфологические изменения в митохондриях. При свинцовом токсикозе активно поражаются органы кроветворения [26], нервная система и почки [27]. Под воздействием свинца сокращается продолжительность жизни эритроцитов, активируется переход ионов калия из эритроцитов в плазму, что в конечном итоге приводит к лизису эритроцитов. Обнаружена прямая связь между уровнем свинца в питьевой воде и развитием артериальной гипертензии [28]. Свинец также оказывает негативное влияние на половую сферу [29]. Следствием токсического действия свинца на репродуктивную функцию мужчин являются функциональные половые расстройства вплоть до бесплодия, а также изменение наследственного статуса, проявляющееся в нарушении здоровья потомства [30]. Среди синдромов интоксикации свинцом одно из ведущих мест занимают изменения органов желудочно-кишечного тракта [31]. За счет

ингибирующего действия свинца на кишечные ферменты нарушаются процессы пристеночного пищеварения [32]. Иногда свинцовая интоксикация приводит к кишечным коликам, пониженной секреторной функции желудка, нарушениям моторно-эвакуаторной функции кишечника [27]. При хроническом отравлении свинцом развивается токсический гепатит. Свинец способен активировать генерацию активных форм кислорода (АФК) и, таким образом, стимулировать перекисное повреждение ключевых биополимеров [33]. Экспериментально было показано, что свинец способен инициировать апоптоз. Одним из механизмов индукции является активация свинцом Са, Mg-зависимой эндонуклеазы. Свинец угнетает окисление жирных кислот, нарушает липидный, углеводный и белковый обмен, вызывает изменение электрической и механической активности сердечной мышцы, повреждение сосудистой стенки и нарушение сосудистого тонуса [34]. Особую токсичность в отношении нервной системы проявляют органические соединения свинца, так как они подавляют метаболизм глюкозы, синтез РНК и ДНК, повреждают миелиновые оболочки нервных клеток, что сопровождается изменением скорости передачи нервного возбуждения. Например, тетраэтилсвинец значительно изменяет метаболизм серотонина и норадреналина, повышает уровень пирувата в крови, что ведет к нарушению снабжения мозга кислородом [35]. Выведение свинца из организма человека осуществляется преимущественно с мочой (75–80%) и фекалиями (15%). Следовательно, на основании вышеизложенного свинец следует отнести к суперэкоотоксикантам. Обобщив изложенные факты можно выделить следующие основные направления воздействия свинца на организм человека.

Соединения свинца поражают следующие жизненно важные системы:

1. Систему кроветворения. При хронической интоксикации свинцом развивается анемия, уменьшается количество эритроцитов и гемоглобина в крови.

2. Свинец и его соединения действуют на центральную нервную систему, вызывая нарушения долговременной памяти [36]. Особенно чувствительны к такому воздействию дети и подростки. У детей, проживающих на загрязненных свинцом территориях, резко снижена способность к обучению [37].

3. Свинец активно накапливается в костной ткани, замещая в ней кальций, что приводит к развитию остеопороза, накапливается в тканях зубов [24]. Период полувыведения свинца из костной ткани составляет более 25 лет.

4. Свинец относится к тиоловым ядам, активно связывается с SH-группами многих белков, что приводит к нарушению метаболических процессов в организме.

Особенно опасно загрязнение свинцом наземных экосистем, так как он активно концентрируется и удерживается в почве, передаваясь растениям и активно включаясь в пищевые цепи.

Систематические исследования по синтезу малотоксичных, экологичных (“зеленых”) иницирующих веществ, предназначенных для замены АС и ТНРС в средствах иницирования, были проведены после опубликования в 1993 году президентом США Биллом Клинтонем специальных законов, снижающих и даже исключаящих закупки опасных веществ и материалов для нужд федерального правительства. В конце XX века в ряде зарубежных стран были приняты государственные программы по ограничению и/или полному исключению применения солей свинца в гражданских средствах иницирования. В 2006 году исследователями из Лос-Аламосской Национальной Лаборатории (ЛАНЛ, США) были опубликованы весьма жесткие требования к не наносящим вреда окружающей среде энергонасыщенным веществам (ЕВ), предназначенным для замены азидов и стифната свинца в гражданских КД, ЭД и КВ [14]. Идеальное “зеленое” иницирующее вещество, с точки зрения ученых ЛАНЛ, должно удовлетворять следующим шести критериям:

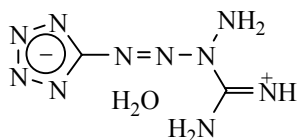
1. быть нечувствительным к влаге и свету;
2. иметь не слишком высокую чувствительность к механическим воздействиям и зарядам статического электричества, чтобы иницирующие вещества можно было перерабатывать и транспортировать;
3. обладать термической стабильностью не менее чем до 200°C;
4. иницирующие вещества должны быть химически стабильны при длительном хранении;
5. “зеленые” иницирующие вещества не должны содержать металлов первой группы токсичности;

6. в составе энергонасыщенного соединения не должно быть перхлората, который, возможно, является тератогеном (вызывает уродства во время внутриутробного развития плода) и оказывает вредное воздействие на щитовидную железу.

Существующие ЕВ для средств инициирования включают органические вещества, простые неорганические соли, металлокомплексы и нанотермитные смеси.

Так, метастабильные смеси нанопорошков алюминия и оксидов тяжелых металлов термостойки, обладают необходимым уровнем чувствительности и принципиально могут применяться в средствах инициирования. К сожалению, их нестабильность при хранении на воздухе и в присутствии влаги, проблемы безопасности при промышленном производстве, а также наличие высокотоксичных тяжелых металлов в твердых остатках продуктов взрыва указывает на бесперспективность развития этого направления получения “зеленых” инициирующих веществ.

Из штатных инициирующих веществ только тетразен [1-(5-тетразолил)-3-гуанилтетразен гидрат] (**I**) можно отнести к экологичным соединениям, поскольку он не содержит ионов токсичных металлов и перхлората [38–40].

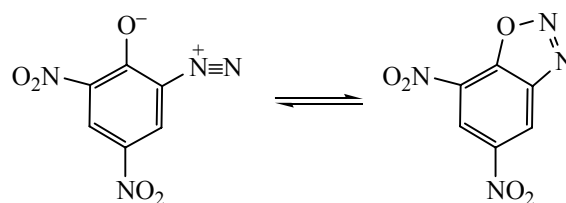


Тетразен (1-(5-тетразолил)-3-гуанилтетразен гидрат), **I**

Температура вспышки тетразена при 5 секундной задержке ~160°C, температура начала интенсивного разложения ~140°C. При нагревании выше 60°C он медленно разлагается, разрушается диоксидом углерода в присутствии влаги. Тетразен разлагается кипящей водой [40]. Следовательно, соединение **I** не отвечает современным требованиям к “зеленым” ИВВ по химической стойкости и термостабильности.

Другие органические соединения с коротким участком перехода горения в детонацию в большинстве своем также не удовлетворяют современным требованиям по термостойкости. Например, 2-диазо-4,6-динитрофенол (**II**) нашел применение в Китае как основное инициирующее вещество для промышленных КД и ЭД, а в странах

Европы как компонент нетоксических воспламеняющих составов для стрелкового оружия [41]. В литературе предложены как открытая, так и циклическая структуры вещества **II**.

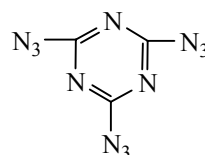


2-Диазо-4,6-динитрофенол (5,7-динитробензо-1,2,3-оксадиазол), **II**

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа и квантовохимическим расчетам (метод [MPWIPW91/6-31G(d, p)]), наиболее вероятной для этого соединения является открытая структура [42].

К сожалению, это соединение быстро темнеет на солнечном свете, к тому же вызывает развитие аллергического синдрома. Следовательно, соединение **II** не удовлетворяет современным требованиям к “зеленым” инициирующим веществам.

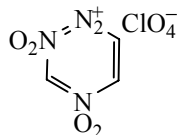
Малотоксичным эффективным инициирующим веществом является циануртриазид (2,4,6-триазидо-1,3,5-триазин, **III**) [38, 43, 44].



Циануртриазид, **III**

Однако циануртриазид летуч. Летучесть азида **III** заметна при температуре выше 30°C. Азид **III** разлагается горячей водой, а также начиная с температуры 100°C теряет устойчивость и в сухом виде. Практического применения циануртриазид не нашел ввиду высокой летучести. Соединение **III** также не удовлетворяет современным требованиям к “зеленым” инициирующим веществам и не может рассматриваться как перспективное экологичное инициирующее взрывчатое вещество.

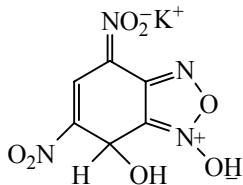
В качестве малотоксичного эффективного инициирующего вещества для промышленных КД и ЭД в России предложен перхлорат 2,4-динитрофенилдиазония (**IV**) [45, 46].



Перхлорат 2,4-динитрофенилдиазония, IV

Температура вспышки соли IV $\sim 218^\circ\text{C}$. Однако перхлорат IV гигроскопичен и теряет иницирующую способность при высокой влажности, к тому же в состав соединения IV входит токсичный перхлорат-анион. Следовательно, данное соединение не отвечает шестому требованию американских исследователей к “зеленым” иницирующим веществам.

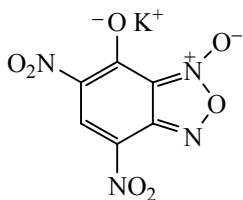
4,6-Динитро-7-гидрокси-7-гидробензфуросанид калия (KDNBF, V) представляет собой малотоксичное “псевдоиницирующее” вещество [47–49].



4,6-Динитро-7-гидрокси-7-гидробензфуросанид калия, V

Температура вспышки при 5-секундной задержке KDNBF $207\text{--}210^\circ\text{C}$, температура начала интенсивного разложения $\sim 190^\circ\text{C}$. Используется KDNBF в США в малотоксичных воспламеняющих пиротехнических составах совместно с нетоксичным окислителем KNO_3 и добавками, повышающими восприимчивость составов к удару и трению. Опытное производство продукта V началось в США вскоре после второй мировой войны. Продукт KDNBF V можно считать реальным кандидатом в “зеленые” энергонасыщенные вещества для КВ и КД. Однако существенным недостатком соединения V является его недостаточно высокая термостойкость.

Недавно была получена и исследована как возможный “зеленый” заменитель ТНПС калиевая соль 4,6-динитро-7-гидроксифуросана (KDNP, VI),

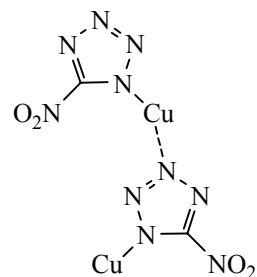


Калиевая соль 4,6-динитро-7-гидроксифуросана, VI

В отличие от соединения KDNBF V, которое является комплексом Мейзенгеймера, вещество KDNP VI представляет собой простую соль. Температура начала интенсивного разложения соли VI около 270°C [50]. Вещество VI является быстрогорящим соединением, с хорошей термостойкостью и достаточно безопасным в обращении. С 2009 года KDNP VI разрешено к применению в боеприпасах армии США.

Поиск малотоксичных иницирующих веществ заставил исследователей вернуться к солям 5-нитротетразола (HNT) как одного из самых энергонасыщенных анионов, образующих стабильные ионные соединения [44]. Соль бис(5-нитротетразолат) меди(II) $[\text{Cu}(\text{NT})_2]$, VII по эффективности, как иницирующее вещество, сравнима с азидом свинца. Соль имеет $T_{\text{нпр.}} = 278^\circ\text{C}$. Бис(5-нитротетразолат) меди VII рекомендован в качестве перспективного малотоксичного энергонасыщенного вещества для СИ. В США разрабатывается опытная технология получения этой соли [51, 52], что позволит заменить высокотоксичные первичные взрывчатые вещества в ряде изделий.

Другим иницирующим веществом, которое может заменить АС в малотоксичных средствах инициирования является медная(I) соль 5-нитротетразола $[\text{Cu}_2(\text{NT})_2]$, DBX-1, VIII.

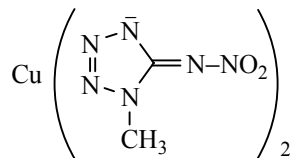


Медная(I) соль 5-нитротетразола, DBX-1, VIII

Температура начала интенсивного разложения медной соли VIII около 333°C (DSC). Опытная промышленная технология получения медной соли VIII в настоящее время также разрабатывается в США [53].

Еще одним малотоксичным веществом для средств инициирования является бис(1-метил-5-нитроаминотетразолат) меди (IX) [54].

Температура начала интенсивного разложения медной соли IX $\sim 252^\circ\text{C}$. Вещество выдерживает термостатирование при 190°C в течение 48 часов



Бис(1-метил-5-нитроаминотетразолат)меди, IX

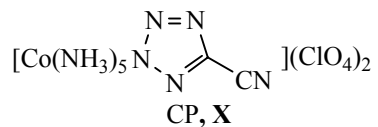
без изменения свойств, что говорит о его достаточной термостабильности. О реальных перспективах применения медной соли IX в коммерческих изделиях можно будет судить после завершения расширенной серии испытаний. Однако присутствие меди в предложенных соединениях также оказывает негативное влияние на живые системы.

Несмотря на то, что медь принадлежит к так называемым биометаллам, в высоких концентрациях она довольно токсична по отношению к большинству организмов и экологических систем [15]. Высокие концентрации меди стимулируют генерацию активных форм кислорода, что приводит к оксидативному повреждению белков и нуклеиновых кислот. Однако недостаток меди ведет к инактивации ключевых антиоксидантных ферментов и приводит к нарушению энергетических процессов в живых системах [11]. Значительный дефицит меди в организмах человека и животных приводит к анемии, снижению интенсивности роста, потере живой массы, а при острой нехватке металла (менее 2–3 мг в сутки) возможно возникновение ревматического артрита и эндемического зоба. Чрезмерное поглощение меди человеком приводит к болезни Вильсона, при которой избыток элемента откладывается в мозговой ткани, коже, печени, поджелудочной железе и миокарде [15]. Таким образом, в экосистемах должна поддерживаться оптимальная концентрация меди, так как она необходима для нормального функционирования всех организмов в биосфере.

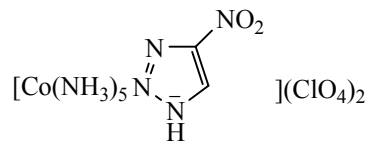
Замена свинца и ртути на медь в первичных взрывчатых веществах является модной тенденцией в разработке более безопасных взрывчатых веществ и может рассматриваться как первый шаг к так называемым “зеленым” первичным взрывчатым веществам.

Хорошо известно, что в безопасных ЭД и КД нашли практическое применение такие комплексные перхлораты амминатов кобальта(III) как

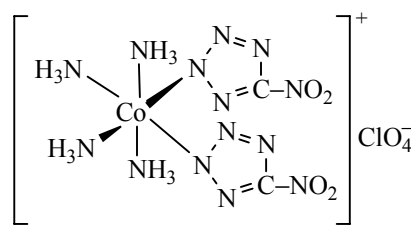
перхлорат пентааммин(5-цианотетразolato-N²)кобальта(III) (CP, X), перхлорат пентааммин(5-нитротетразolato-N²)кобальта(III) (NCP, XI) и перхлорат тетрааммин бис(5-нитротетразolato-N²)кобальта(III) (BNCP, XII) [55–57].



CP, X



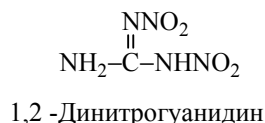
NCP, XI



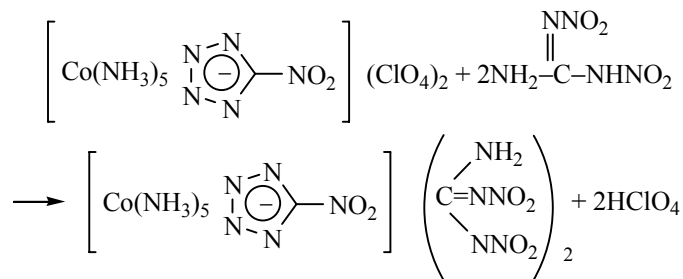
BNCP, XII

Комплексные перхлораты амминатов кобальта(III) с тетразольными лигандами термостойки, негигроскопичны, достаточно безопасны. Эти вещества не имеют в своем составе высокотоксичных тяжелых металлов. Но в состав этих кобальтовых комплексов входит биологически опасный перхлорат-анион. Кроме того: дерматиты, астма, удушье, респираторная гиперчувствительность, диффузный узелковый фиброз являются потенциально возможными заболеваниями при повышенном содержании металлического кобальта в окружающей среде в результате использования этих комплексов. В связи с этим комплексные перхлораты амминатов кобальта(III) с азольными лигандами не могут быть причислены к “зеленым” иницирующим веществам [14].

Замена перхлорат-аниона в амминатах кобальта(III) на другой, более экологически безопасный анион-окислитель может привести к снижению токсичности металлокомплексов при сохранении короткого участка перехода горения в детонацию. Высказанное предположение было экспериментально проверено путем синтеза и исследования свойств комплексов кобальта(III) с динитрогуанидином (ДНГ) [58].

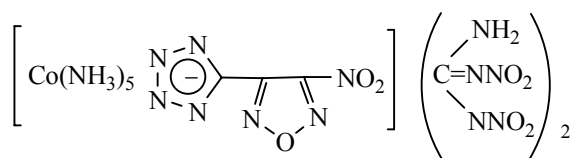


ДНГ является хорошим комплексообразователем, имеет нулевую энтальпию образования,



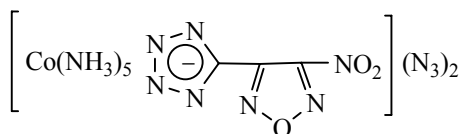
XIII

Аналогично был получен комплекс с 5-(4-нитрофуразан-3-ил)тетразолом (XIV) во внутренней сфере.



XIV

С азидом натрия был синтезирован комплекс с 5-(4-нитрофуразан-3-ил)тетразолом во внутренней сфере (XV):



XV

Комплекс проведенных исследований показал, что анион ДНГ оказался менее эффективным окислителем внутренней сферы амминатного комплекса XIII, чем перхлорат-анион в комплексе NCP, XI. Замена перхлорат-аниона на анионы ДНГ и N₃ приводит к увеличению участка перехода горения в детонацию в комплексах XIII–XV и снижению эффективности комплексов как ИВВ.

Исследование термораспада полученных комплексов методом ДТА при скорости нагрева образца 5 К/мин показало, что замена перхлорат-

является окислителем (кислородный коэффициент ДНГ:α = 1.14; кислородный коэффициент аниона ДНГ⁻:α = 1.33) [59,60]. В качестве исходных комплексных перхлоратов были выбраны ИВВ пентаамминаты кобальта с T_{разлож.} 265–280°C. Динитрогуанидатный комплекс кобальта(III) (XIII) выделяли по следующей схеме:

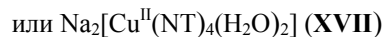
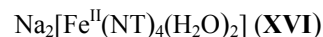
аниона на анион ДНГ или азид-ион приводит к снижению T_{нир.} на 80–100°C, что объясняется разложением внешнесферных анионов, которое катализируется ионом кобальта(III) и аммиаком, выделяющимся на первой стадии разложения [61]. Следовательно, комплексы XIII–XV не удовлетворяют требованиям к “зеленым” ВВ ни по термостабильности, ни по эффективности.

Между тем, поиск “зеленых” энергонасыщенных веществ продолжается, в том числе среди комплексных солей 5-нитротетразола. Исследователями из Лос-Аламосской Национальной лаборатории представлены медные и железные комплексные соли HNT [14] как идеальные “зеленые” иницирующие вещества, отвечающие всем их 6 критериям. Ниже представлены брутто формулы медных и железных комплексных солей HNT



где Кат = NH₄, Na, M = Fe, Cu.

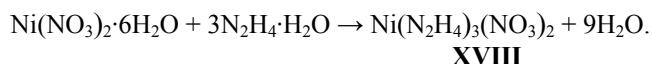
Авторы утверждают, что эксплуатационные свойства этих металлокомплексов легко регулировать природой Кат и М, а также содержанием NT в молекуле. Испытания показали, что опытные КД и ЭД, содержащие иницирующие заряды комплексов



по своим характеристикам не отличались от штатных, снаряженных азидом свинца, однако

промышленного производства этих металлокомплексов в настоящее время, по-видимому, не существует. Еще одной группой комплексов рассматриваемых как потенциальные заменители ртути и свинецсодержащих иницирующих взрывчатых веществ являются комплексы никеля.

О том, что гидразинаты никеля с анионами-окислителями имеют короткий участок перехода горения в детонацию и могут использоваться для иницирования органических энергонасыщенных веществ, известно около ста лет [44]. Однако эти соединения по эффективности уступают азиду свинца, поэтому до последнего времени не рассматривалась возможность их практического применения в КД и ЭД. Поиск экологически чистых энергонасыщенных соединений, не наносящих вред окружающей среде, заставил исследователей вновь вернуться к этому классу металлокомплексных солей. Одним из перспективных “зеленых” энергонасыщенных соединений, способных заменить азид свинца в промышленных КД и ЭД, является комплексный нитрат гидразинникеля(II) (XVIII) [62, 63]. Комплекс XVIII получают из доступного сырья в стандартной аппаратуре в водной среде при температуре ~65°C. Реакция может быть описана представленным ниже уравнением:

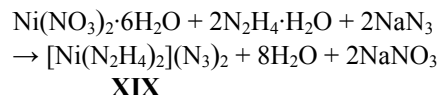


Комплекс XVIII не гигроскопичен и практически не растворим в воде.

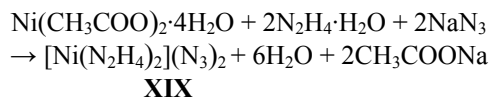
Металлокомплекс XVIII устойчив к действию солнечного света и рентгеновского излучения, малочувствителен к зарядам статического электричества. Температура вспышки комплексного гидразината никеля XIV при 5-секундной задержке составляет ~167°C. Температура начала разложения и температура начала интенсивного разложения, определенные методом дифференциального термического анализа (ДТА), равны 210 и 220°C соответственно. В Китае разработана промышленная технология получения комплекса XVIII позволяющая безопасно получать до 20 кг продукта за одно осаждение. Комплекс XVIII применяется в Китае в экологических промышленных КД и ЭД.

Комплексный азид гидразинникеля(II) XIX - еще один кандидат на замену азид свинца в “зеленых” промышленных КД и ЭД [64]. Комплекс

XIX получают из нитрата или ацетата никеля, гидразингидрата и азид натрия. Суммарно процесс может быть описан приведенными ниже уравнениями:



или



Комплексный азид никеля XIX представляет собой зеленый поликристаллический продукт. Технический продукт не гигроскопичен, не растворим в воде. Температура вспышки комплекса XIX при 5-секундной задержке составляет ~193°C. В Китае разработана опытная технология получения комплекса XIX, позволяющая безопасно получать до 5 кг продукта за одно осаждение. Испытания ЭД, содержащих в качестве первичного заряда комплекс XIX, показали, что они по надежности не уступают штатным ЭД и могут использоваться в горнодобывающей промышленности.

Таким образом, в Китае в XXI веке освоена промышленная технология получения двух “зеленых” энергонасыщенных металлокомплексов для СИ – Ni(N₂H₄)₃(NO₃)₂ XVIII и [Ni(N₂H₄)₂](N₃)₂ XIX. К сожалению, термическая устойчивость и иницирующая способность комплексов XVIII и XIX не отвечают современным требованиям к “зеленым” энергонасыщенным веществам для средств иницирования.

Кроме того, никель является активным канцерогеном. Токсичность никеля для растений проявляется в подавлении процессов фотосинтеза и транспирации, появлении признаков хлороза листьев. Для животных организмов токсический эффект элемента сопровождается снижением активности ряда металлоферментов, нарушением синтеза белка, РНК и ДНК, развитием выраженных повреждений во многих органах и тканях [15]. Экспериментально установлена эмбриотоксичность никеля. Избыточное поступление металла в организм животных и человека может быть связано с интенсивным техногенным загрязнением почв и растений этим элементом [13].

Сравнительно малая подвижность этого металла обуславливает его достаточно равномерное распределение в природных средах. Следовательно, при повышенном содержании никеля в окружающей среде вследствие массового использования комплексов XVIII и XIX в КД и ЭД, неблагоприятное действие металла на живые организмы будет продолжаться длительное время.

В заключение следует отметить, что поиски “зеленых” энергонасыщенных соединений идут в разных странах. Намечились пути подхода к решению этой проблемы, есть успехи. Но пока оптимального решения проблемы создания не загрязняющих окружающую среду средств инициирования, подтвержденного коммерческим выпуском промышленных “зеленых” КД, ЭД и КВ, не имеется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ, Межвузовской аналитической целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы” на 2009–2011 гг. Проекты 2.1.1/2908, 2.1.2/1581, 2.1.1/14167 и 2.1.2/14145.

ЛИТЕРАТУРА

1. Габийдуллин, А.Г., Ильина, Е.М., Рыжков, В.В., Хамитова, Р.Я., *Охрана окружающей среды от ртутного загрязнения*, Казань, Магариф, 1999, 95 с.
2. Boening, D.W., *Chemosphere*, 2000, vol. 40, P. 1335.
3. Kanada Hiro-nori, Kikushima Makoto, Homma-Takeda Shino, Sumi Daigo, Endo Akiko, Toyama Takashi, Miura Nobuhiko, Naganuma Akira, Kumagai Yoshito, *Arch. Toxicol.*, 2008, vol. 82, no. 2, p. 67.
4. Takizawa, Y., *Epidemiology of mercury poisoning, in The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*, Nriagu, J.O., Ed., Amsterdam, Elsevier North-Holland Biomedical Press, 1979, p. 325.
5. Myers, G.J., Davidson, P.W., Cox, C., Shamlaye, C., Cernichiari, E., Clarkson, T.W., *Environ. Res.*, 2000, vol. 83, p. 275.
6. Трахтенберг, И.М., Колесников, В.С., Луковенко, В.П., *Тяжелые металлы во внешней среде: современные гигиенические и токсикологические аспекты*, Минск: Наука і тэхніка, 1994, 285 с.
7. Craig, P.J., *Organomercury compounds in the environment, in Organometallic Compounds in the Environment: Principles and Reactions*. Craig, P.J., Ed., Harlow, Longman, 1986, P. 65.
8. Clarkson, T.W., *J. Trace Elem. Exp. Med.*, 1998, vol. 11, P. 303.
9. Ларионова, Т.К. *Медицина труда и пром. экология*, 2000, no. 8, С. 41.
10. Filipak, N.F., Zanata, S.M., Silva de Assis, H.C., Nakao, L.S., Randi, M.A.F., Oliveira Ribeiro, C.A., *Toxicol. in Vitro*, 2008, vol. 22, no. 7, P. 1705.
11. Трахтенберг, И.М., Иванова, Л.А., *Медицина труда и пром. экология*, 1999, no. 11, С. 28.
12. Gutknecht, J., *J. Membrane Biol.*, 1981, vol. 61, P. 61.
13. Соколов, О.А., Черников, В.А., Лукин, С.В., *Атлас распределения тяжелых металлов в объектах окружающей среды*, Белгород: Константа, 2008, 188 с.
14. (a) Huynh, M.H.V., Hiskey, M.A., Meyer, T.J., Wetzler, M., *Proc. of the National Academy of Science of the USA*, 2006, vol. 103, no. 14, p. 5409; (b) Huynh, M.H.V., Coburn, M.D., Meyer, T.J., Wetzler, M., *Proc. of the National Academy of Science of the USA*, 2006, vol. 103, no. 27, P. 10322.
15. Авцын, А.П., Жаворонков, А.А., Риш, М.А., Строчкова, Л.С., *Микроэлементозы человека*, Москва: Медицина, 1991, 496 с.
16. Динерман, А.А., Рождественская, Н.А., Храмова, С.И., *Накопление свинца в плаценте и эмбрионе при его введении беременным самкам. Свинец в окружающей среде (гигиенические аспекты)*, Москва, 1978, 86 с.
17. Анартаева, М.У., *Автореф. ... к.м.н.*, Шымкент, 1999, 25 с.
18. Столяров, И.Д., Огурцов, Р.П., Вотинцева, М.В., Ивашкова, Е.В., Пестова, Л.А., Елкина, В.А., *Медицина труда и пром. экология*, 1998, no. 12, С. 18.
19. Корбакова, А.И., Соркина, Н.С., Молодкина, Н.Н., Ермоленко, А.Е., Веселовская, К.А. *Медицина труда и пром. экология*, 2001, no. 5, С. 29.
20. Гагагонова, Т.М., *Медицина труда и пром. экология*, 1999, no. 4, С. 9.
21. Даутов, Ф.Ф., Яруллин, И.А., *Гигиена и санитария*, 1993, no. 8, С. 4.
22. Banks, E.C., Ferretti, L.E., Shucard, D.W., *Neurotoxicology*, 1997, vol. 18, no. 1, P. 237.
23. Архипова, О.Г., Безель, В.С., Павловская, Н.А., Широков, Ю.Г., Семенова, Л.С., Хелковский, Н.А., Македонская, Р.Н., Королева, Е.П., Иванова, Н.Ю., *Гигиена труда и профессиональные заболевания*, 1984, no. 2, С. 21.
24. Данилевский, Н.Д., Гитина, Л.И., *Стоматология*, 1970, no. 6, С. 1.
25. Гагагонова, Т.М., *Медицина труда и пром. экология*, 1995, no. 1, С. 15.
26. Пашкевич, И.А., Успенская, Ю.А., Нефедова, В.В., Егорова, А.Б., *Гигиена и санитария*, 2002, С. 58.
27. Измеров, Н.Ф., *Свинец и здоровье. Гигиенический и медико-биологический мониторинг*, Москва, 2000, 256 с.
28. Артамонова, В.Г., Плющ, О.Г., Шевелева, М.А., *Медицина труда и пром. экология*, 1998, no. 12, С. 6.
29. Вылегжанина, Т.А., Кузнецова, Т.Е., Манеева, О.А., Новиков, И.И., Рыжковская, Е.Л., *Медицина труда и пром. экология*, 1993, no. 9–10, С. 6.

30. Динерман, А.А., Рождественская, Н.А., Храмова, С.И., *Накопление свинца в плаценте и эмбрионе при его введении беременным самкам. Свинец в окружающей среде (гигиенические аспекты)*, Москва, 1978, 86 с.
31. Котенко, С.В., Кожедуб, А.В., Гольгина, Т.А., *Тезисы докладов зональной научно-практической конференции*, Новокузнецк, 1988, С. 76.
32. Лобанова, Е.А., Соркина, Н.С., Семенова, Л.С., *Медицина труда и пром. экология*, 2001, no. 5, С. 42.
33. Трахтенберг, И.М., Утко, Н.А., Короленко, Т.К., Мурадян, Х.К., *Токсикологический вестник*, 2002, no. 3, С. 22.
34. Монаенкова, А.М., Глотова, К.В., *Гигиена труда и профзаболевания*, 1972, no. 10, С. 17.
35. Снакин, В.В., *Медицина труда и пром. экология*, 1999, no. 5, С. 21.
36. Selypes, A., Banoalvi, S., Bokros, F., Gyry, E., Soong, W.T., Chao, K.Y., Jang, C.S., Wang, J.D. *Arch. Environ. Health*, 1999, vol. 54, no. 4, P. 297.
37. Stokes, L., Letz, R., Gerr, F., Kolczak, M., McNeill, F.E., Chettle, D.R., Kaye, W.E., *Occup. Environ. Med.*, 1998, vol. 55, no. 8, P. 507.
38. Данилов, Ю.Н., Илюшин, М.А., Целинский, И.В., *Промышленные взрывчатые вещества. Ч. 1. Иницирующие взрывчатые вещества*, Санкт-Петербург, ИК "Синтез", 2004, 113 с.
39. Geisberge, G., Klapoetke, T.M., Stierstorfer, J., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, P. 4743.
40. Meyer, R., Koehler, J., Homburg, A., *Explosives*, Wiley, 2002, 474 p.
41. Zhoui, S., Liu, J., Xie, G.A., *Discussion on Explosive Materials and Safety, Theory and Practice of Energetic Materials*, Huang, P., Li, S., Wang, Y., Eds., Beijing/New York, Science Press, 2003, vol. V(A), P. 183.
42. Holl, G., Klapoetke, T.M., Polborn, K., Reinaeker, C., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, vol. 28, no. 3, P. 156.
43. Багал, Л.И., *Химия и технология иницирующих взрывчатых веществ*, Москва: Машиностроение, 1975, 455 с.
44. Бубнов, П.Ф., *Иницирующие взрывчатые вещества*, Москва: ГИОП, 1940, 322 с.
45. (а) Фаляхов, И.Ф., Гильманов, Р.З., Нестеров, А.В., Федоров, О.В., Хусаинов, Р.М., *Материалы докладов Международной научно-практической и методической конференции "Современные проблемы технической химии"*, 22–24 декабря 2004, Казань, 2004, С. 359, (б) Фаляхов, И.Ф., Шарнин, Г.П., Гильманов, Р.З., Фаляхов, М.И., *Там же*, С. 96.
46. Филиппов, Ю.В., Фаляхов, И.Ф., Гильманов, Р.З., Шарнин, Г.П., Федоров, О.В., Нестеров, А.В., *Материалы докладов Международной научно-практической и методической конференции*
- "Современные проблемы технической химии", 6–8 декабря 2006, Казань, 2006, С. 173.
47. Лурье, Б.А., Синдицкий, В.П., Смирнов, С.П., *Физика горения и взрыва*, 2003, т. 39, Вып. 5, С. 55.
48. <https://www.exploders.us/Files/pirosprawka2012.pdf>.
49. Mehilal, Sikder, A.K., Pawar, S., Sikder, N., *Journal of Hazardous Materials, Part A*, 2002, vol. 90, P. 221.
50. Fronabarger, J., Williams, M., Sanborn, W.B., Parrish, D.A., Bichay, M., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, vol. 56, no. 5, P. 459.
51. Bichay, M., Stern, A., Armstrong, K., *Strategic Environmental Research and Development Program. SEPDP Project No PP-1364. "New Primary Explosives Development for Medium Caliber Stab Detonators. Final Report, September 2004"*, 2004, P. 1.
52. Bichay, M., Hirlinger, J., *Fuze Conference, April 2005, Presentation of NAVSEA*, 2005, P. 1.
53. (a) Bichay, M.M., Valenta, F.J., P-11. *36 Int. Seminar and Symposium*, 23–27 August 2009, Rotterdam, Netherlands, 2009, P. 64, (b) Fronabarger, J.W., Williams, M.D., Sanborn, W.B., Bragg, J.G., Parrish, D.A., Bichay, M., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, vol. 36, no. 6, P. 541.
54. (a) Geisberger, G., Klapoetke, T.M., Stierstorfer, J., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, P. 4743; (б) Klapoetke, T.M., *Chemistry of High-Energy Materials*, Walter de Gruyter & Co, KG, Berlin-New York, 2011, 2 ed., 2012, 392 p.
55. Luebecke, P.E., Dickson, P.M., Field, J.E., *Proc. Royal Society*, London, 1995, vol. A448, P. 439.
56. Смирнов, А.В., Илюшин, М.А., Целинский, И.В., Котомин, А.А., Петрова, Н.А., *Записки Горного Института*, 2001, Т. 148, Ч. 1, С. 220.
57. Pyushin, M.A., Smirnov, A.V., Kotomin, A.A., Tselinsky, I.V., *Energetic Materials*, 1994, vol. 2, no. 1, P. 16.
58. Смирнов, А.В., Илюшин, М.А., Целинский, И.В., *VII Вишняковские чтения*, Бокситогорск, 3 апреля 2004 г, С. 112.
59. Астратъев, А.А., Дашко, Д.В., Кузнецов, Л.Л., *Журнал органической химии*, 2003, Т. 39, Вып. 4, С. 537.
60. Pepekin, V.I., Kostikova, L.M., Afanas'ev, G.T., *35th Int. Annual Conference of ICT*, 2004, P. 95.
61. Смирнов, А.В., Илюшин, М.А., Целинский, И.В., Судариков, А.М., *IX Вишняковские чтения*, СПб-Бокситогорск, 24 марта 2006 г, Т. 1, С. 196.
62. Zhu, S., Wu, Y., Zhung, W., Mu, J., *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, vol. 22, P. 317.
63. (a) Chhabra, J.S., Talawar, M.B., Makashir, P.S., Astana, S.N., Singh, H., *Journal of Hazardous Materials Part A*, 2003, Vol. 99, P. 225; (b) Nair, U.R., Astana, S.N., Subhananda, Rao A., Gandhe, B.R. *Defense Science Journal*, 2010, vol. 60, no. 2, P. 137.
64. Zhu, S., Wang, Z., Li, Y., Zhang, L., Ye, Y., *Proc. 35 Int. Pyrotechnics Seminar*, Fort Collins, Colorado, USA, July 13–18, 2008, P. 201.