

2. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1977. – 192 с.
3. Струмопровідні нанокompозити на основі поліетилену / Д. С. Новак, Н. М. Березенко, Т. С. Шостак та ін. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 394–398.
4. ГОСТ 16337-77. Полиэтилен высокого давления
5. <http://www.nonstopsystems.com/radio/article-PANTRAC-carbon-brushes.pdf>.
6. Електропровідні гуми. Вплив рецептурних і технологічних факторів на їхні властивості / Л. О. Мельник, О. О. Богатиренко, А. П. Піднебесний // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 3. – С. 50–51.

Надійшла 08.06.12 р.

УДК 666.233

И. В. Шугалей, М. А. Илюшин, И. В. Целинский, доктора химических наук

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Россия*

ВЛИЯНИЕ НАНОАЛМАЗОВ И НАНОЧАСТИЦ ДРУГИХ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ЛУЧА С НЕКОТОРЫМИ КОМПЛЕКСНЫМИ ПЕРХЛОРАТАМИ

Изучено влияние аллотропных форм углерода – детонационных наноалмазов, фуллеренов, многослойных нанотрубок, мелкодисперсной сажи – на восприимчивость перхлоратных комплексов металлов с полиазотистыми лигандами к лазерному импульсу. Показано, что в определенных условиях ДНА могут быть универсальным сенсбилизатором, снижающим порог инициирования светочувствительного энергетического материала к лазерному излучению.

Ключевые слова: аллотропная форма углерода, детонационный наноалмаз, фуллерен, нанотрубка, энергетический материал, лазерный импульс.

Современное развитие геологической разведки, добычи полезных ископаемых, вопросы закрытия утративших коммерческое значение шахт и скважин немислимы без использования высокоэнергетических материалов (ЭМ) и изделий на их основе. Исторически добыча сырья всегда сопровождалась взрывными работами. В настоящее время коренным образом изменились требования к самим ЭМ и изделиям на их основе для этих целей, а также к условиям их применения. Важнейшими являются требования безопасности и экологичности. Взрывные технологии содержат следующие основные элементы: объект переработки (воздействия), заряд ЭМ, детонатор, линию передачи энергетического импульса, генератор энергии (подрыва). Риск аварийного взрыва во взрывных сетях связан, во-первых, со сверхпороговым воздействием на ЭМ (например, падение, пожар) и, во-вторых, с появлением в линии передачи энергии ложного иницирующего импульса. Безопасность взрывных работ повышается при использовании линии связи генератора энергии с детонатором, не передающей и не генерирующей ложные иницирующие импульсы при возникновении аварийных ситуаций. Лазерное иницирование – относительно новый способ подрыва ЭМ, отличающийся повышенной безопасностью. При лазерном иницировании обеспечивается высокий уровень изоляции светодетонатора от ложного импульса, поскольку в оптическом диапазоне отсутствуют случайные источники

мощностью, достаточной для подрыва детонатора. Светодетонаторы не чувствительны к электромагнитным наводкам и зарядам статического электричества [1].

Лазерное инициирование можно использовать во многих взрывных технологиях, например:

- взрывные сварка, штамповка, упрочнение, компактирование, синтез новых материалов могут быть осуществлены при оптоволоконном инициировании одного или нескольких светодетонаторов;
- горновзрывные работы, как вскрышные, так и в шахтах, опасных по газу и пыли, требуют одновременного или короткозамедленного инициирования большого количества светодетонаторов через оптоволоконные линии связи;
- перфорация глубоких скважин.

Во всех перечисленных случаях следует использовать термостойкие оптоволоконные светодетонаторы с высокой восприимчивостью к лазерному импульсу, обеспечивающие надежное инициирование до 100 кумулятивных зарядов бризантных ЭМ.

К основным элементам цепи лазерного инициирования относятся светочувствительные энергоемкие вещества. В зависимости от решения конкретных задач в качестве светочувствительных ЭМ для светодетонаторов были предложены в том числе энергоемкие металлокомплексы с различными значениями порогов инициирования лазерным моноимпульсом (продолжительность импульса $\sim 10^{-8}$ с) или одиночным импульсом (время импульса до $\sim 10^{-3}$ с). Так, в США успешно используют светодетонаторы, содержащие светочувствительные заряды комплексного перхлората BNCP (1). Нами для применения в оптических средствах инициирования были предложены более чувствительные к лазерному излучению, чем BNCP, медный (2) и ртутный (3) комплексные перхлораты (рис. 1).

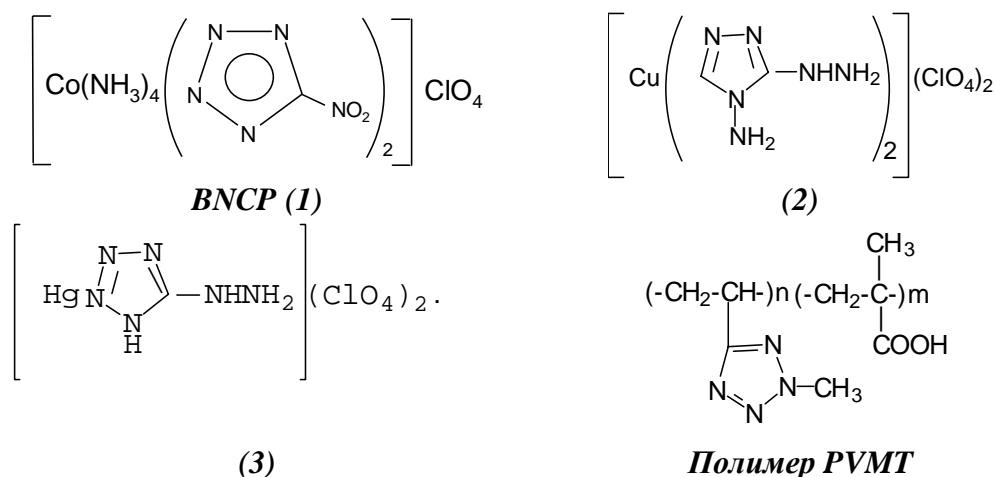


Рис. 1. Комплексные перхлораты

Соли 2 и 3 имеет повышенную восприимчивость к механическим воздействиям, что не соответствует современным требованиям безопасности. Достижение снижения чувствительности комплексных перхлоратов меди 2 и ртути 3 к механическим воздействиям можно путем флегматизации. Одним из эффективных путей флегматизации порошкообразных энергетических материалов является создание композиций на основе ЭМ, помещенных в матрицу из инертного полимера.

В настоящей работе в качестве инертной матрицы использовали сополимер 2-метил-5-винилтетразола (~98%) и метакриловой кислоты (~2%) (полимер PVMT). Приготовили составы на основе медного комплекса (2) и полимера PVMT (состав ВС-1) и на основе ртутного комплекса (3) и полимера PVMT (состав ВС-2). Указанные комплексы использовали в системах лазерного инициирования.

При проведении горновзрывных работ требуется подрыв большого количества светодетонаторов импульсом мощного лазера. Эффективность лазерного инициирования можно повысить путем снижения порога инициирования светочувствительных ЭМ. Известно, что мелкодисперсную сажу успешно применяют для усиления восприимчивости энергетических материалов к одиночному импульсу инфракрасных лазеров. Так, при добавлении 5% сажи порог инициирования прессованных зарядов комплексов **1** и **3** лучом полупроводникового лазера (длительность лазерного импульса – несколько миллисекунд) снижается более чем в 300 раз. Однако влияние других аллотропных форм углерода на пороги лазерного инициирования светочувствительных металлокомплексов не изучали.

В работе также исследовали влияние добавок детонационных наноалмазов (ДНА производства ЗАО «Алмазный центр», Санкт-Петербург) (размер конгломератов частиц 40–60 нм) и многостенных нанотрубок (размер конгломератов частиц < 100 нм, производство ЗАО «Астрин», Москва) на порог инициирования светочувствительного состава ВС-1 одиночным импульсом неодимового лазера модели ИТ-181 (длительность импульса 150 мкс). Добавки 3% аллотропных форм углерода вводили в суспензию медной соли в растворе полимера PVMT в легколетучем органическом растворителе или в суспензию порошка состава ВС-1 в том же растворителе. Лазерным лучом экспонировалась центральная часть заряда. Результаты экспериментального определения порога инициирования зарядов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты исследования порогов лазерного инициирования зарядов состава ВС-1.

Образец	Состав ВС-1 + 3% ДНА	Комплекс 2 + 3% ДНА + 10% PVMT	Комплекс 2 + 3% нанотрубок + 10% PVMT
Плотность потока энергии, E , Дж/мм ²	0,06	0,034	0,051

Приведенные результаты являются средними из 5–6 параллельных опытов. Средняя погрешность экспериментов – ±10%.

Следует отметить, что для системы комплекс **2** + 3% ДНА + 10% PVMT при определении критической энергии инициирования наблюдали срыв процесса детонации во взрывное горение. Есть основания предполагать, что именно в этом режиме наблюдается быстрое разложение состава ВС-1 при энергии инициирования, близкой к критической.

Сравнение данных табл. 1 позволяет заключить, что:

- введение 3% добавок ДНА и нанотрубок приводит к снижению порога инициирования состава ВС-1 в 2–3 раза;
- эффективность ДНА как сенсibiliзирующей добавки зависит от способа смешения компонентов в составе;
- при одинаковом способе смешивания аллотропных форм углерода сенсibiliзирующая способность ДНА, очевидно, этот показатель нанотрубок.

Таким образом, экспериментально подтверждена возможность сенсibiliзации состава ВС-1 к импульсному излучению неодимового лазера в режиме свободной генерации наночастицами ДНА и нанотрубками.

Влияние добавок наночастиц аллотропных форм углерода на чувствительность ЭМ к действию лазерного моноимпульса (лазер LF 114-10, длина волны 1,06 мкм, длительность импульса 9 нс) изучали на примере состава ВС-2, к которому добавляли ультрадисперсную сажу (производства ЗАО «ИСП-Кемикалс», Санкт-Петербург) (продукт special black 4, размер частиц ~1 мкм), ДНА (производства ЗАО «Алмазный центр», Санкт-Петербург) (размер конгломератов частиц 40–60 нм), фуллерены (C₆₀/C₇₀ – 80/20 производства ЗАО

«Астрин», Москва, размер конгломератов частиц < 100 нм) и многостенные нанотрубки (производства ЗАО «Астрин», Москва, размер конгломератов частиц < 100 нм,).

Лазерному воздействию подвергали образцы, которые представляли собой медные колпачки диаметром 5 мм и высотой 2 мм, заполненные составом ВС-2. Точность измерения порога инициирования составляла ~10%.

В результате исследований установлено, что сажа, фуллерены и нанотрубки повышают порог инициирования состава ВС-2, т. е. являются флегматизаторами.

Полученные результаты обусловлены повышением абсорбции излучения поверхностью заряда в присутствии этих добавок, диссипацией поглощенной мелкодисперсной сажей, фуллеренами и нанотрубками лазерной энергии с поверхности образца состава ВС-2, что приводит к ухудшению условий формирования очага инициирования внутри слоя состава и повышению критической энергии зажигания (табл. 2 и рис. 2).

Таблица 2. Зажигание состава ВС-2 лазерным моноимпульсом

Добавка	Заряд	W_0 , мкДж
-	ВС-2	310
Сажа	ВС-2 + 0,5%	2450
	ВС-2 + 1%	2550
	ВС-2 + 2%	3050
	ВС-2 + 3%	3250
ДНА	ВС-2 + 0,5%	260
	ВС-2 + 1%	200
	ВС-2 + 3%	190
	ВС-2 + 5%	340
Фуллерены	ВС-2 + 1%	630
	ВС-2 + 3%	830
	ВС-2 + 5%	730
Нанотрубки	ВС-2 + 0,5%	640
	ВС-2 + 1%	590
	ВС-2 + 2%	640
	ВС-2 + 3%	850

Примечание. Результатом инициирования является взрыв.

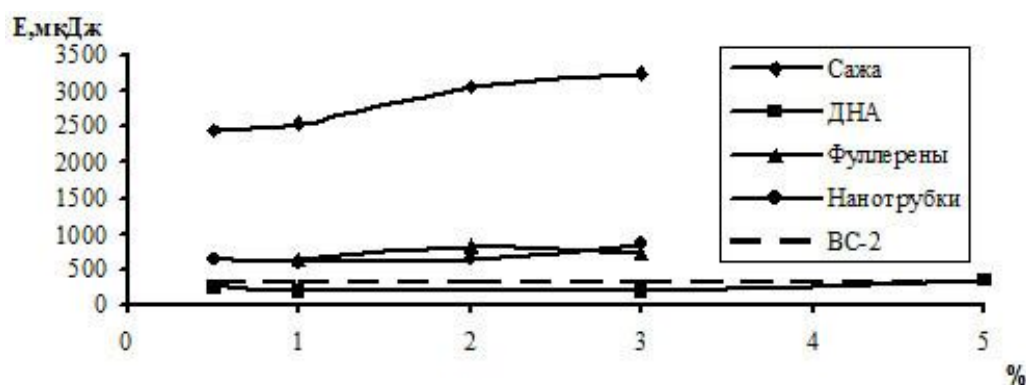


Рис. 2. Влияние добавок аллотропных форм углерода на порог зажигания состава ВС-2

Действие ДНА на состав ВС-2 отличается от действия на него других аллотропных форм углерода. ДНА обладают высокой теплопроводностью и положительной энтальпией образования. Экспериментально определенное значение ΔH^f_0 составляет 2560–2950 кДж/кг, что в 18 раз превышает табличное значение для алмаза. С учетом состояния решетки расчетное значение – $v\Delta H^f_0$ – 3500 кДж/кг [2]. Такое состояние алмаза предопределило его сильное структурирующее воздействие на окружающую среду и адсорбционные свойства. Введение ДНА до 3% снижает порог инициирования состава ВС-2 моноимпульсом неодимового лазера. Дальнейшее увеличение количества ДНА в составе приводит к снижению его восприимчивости к лазерному излучению. Полученный результат обусловлен повышением объемной освещенности внутри заряда и улучшением условий формирования очага инициирования вследствие введения детонационных наноалмазов со значительно более высоким показателем преломления, чем у исходного состава. Увеличение порога инициирования состава ВС-2, содержащего 5% ДНА, очевидно, является следствием негативного влияния разбавления светочувствительного состава инертной добавкой.

Следовательно, действие добавок аллотропных форм углерода на чувствительность металлокомплексов зависит от длительности лазерного импульса. Наиболее универсальным сенситизатором, снижающим порог инициирования светочувствительных ЭМ к лазерному излучению, как в режиме свободной генерации, так и моноимпульса, являются детонационные наноалмазы.

Полученные в работе результаты можно использовать при создании оптических средств инициирования для горнодобывающей и нефтегазовой промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ в рамках межвузовской аналитической целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» на 2009–2011 гг. Проекты 2.1.1/2908 и 2.1.2/1581.

Вивчено вплив алотропних форм вуглецю – детонаційних наноалмазів, фулеренів, багатощарових нанотрубок, дрібнодисперсної сажі – на сприйнятливність перхлоратних комплексів металів з поліазотистими лігандами до лазерного імпульсу. Показано, що в певних умовах ДНА можуть бути універсальним сенситизатором, що знижує поріг ініціювання світлочутливого енергетичного матеріалу до лазерного випромінювання.

Ключові слова: алотропна форма вуглецю, детонаційний наноалмаз, фулерен, нанотрубка, енергетичний матеріал, лазерний імпульс.

The influence of detonation nanodiamonds, multiwall carbon nanotubes, fullerenes and ultrafine soot upon the sensitivity of complex perchlorates to laser pulse has been investigated. Detonation nanodiamonds showed the ability to enlarge the sensitivity investigated complex perchlorates to laser pulse.

Key words: allotropic form of carbon, detonation nanodiamond, fullerene, carbon nanotube, energetic material, laser pulse.

Литература

1. Металлокомплексы в высокоэнергетических композициях / М. А. Илюшин, А. М. Судариков, И. В. Целинский и др. – СПб.: ЛГУ им А. С. Пушкина, 2010. – 160 с.
2. Химия поверхности детонационных наноалмазов как основа создания продукции биомедицинского назначения / И. В. Шугалей, А. М. Судариков, А. П. Возняковский и др. – СПб.: ЛГУ им А. С. Пушкина, 2012. – 152 с.

Поступила 20.06.12