

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 547.793.3:547.793.4

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4- И 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ КАК КОМПОНЕНТОВ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

© 2020 г. И. Ю. Гудкова¹, И. Н. Зюзин¹, Д. Б. Лемперт^{1*}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: lempert@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 08.12.2018;

после доработки 18.02.2019;

принята в печать 20.02.2019

Изучены энергетические возможности композиций смешанного твердого ракетного топлива на основе некоторых производных 1,2,4- и 1,3,4-оксадиазолов. Ранее предполагалось, что эти соединения могут быть использованы в качестве компонентов энергетических композиций. Результаты термодинамических расчетов в настоящем исследовании показали, что часть из описанных соединений обладает неплохим потенциалом для создания твердых ракетных топлив с повышенными энергетическими характеристиками. Установлены количественные зависимости энергетических параметров топлива от свойств изучаемого окислителя, доли алюминия в композиции, типа связующего и содержания последнего.

Ключевые слова: 1,2,4-оксадиазолы, 1,3,4-оксадиазолы, смешанное твердое ракетное топливо, удельный импульс, окислитель, связующее.

DOI: 10.31857/S0207401X20030061

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время во всем мире ведутся работы по поиску новых энергоемких соединений, которые могут быть использованы для производства взрывчатых веществ (ВВ), порохов, ракетных топлив [1–10]. Такие соединения не только синтезируются, но и “конструируются”, так как синтез является трудоемкой и высокочемической задачей, при этом не всегда выполнимой. Предварительная теоретическая оценка наиболее важных эксплуатационных свойств (в основном энтальпии образования, плотности, термической стабильности, чувствительности к механическим воздействиям) снижает долю дополнительных экспериментальных работ, концентрируя усилия на наиболее перспективных направлениях. Растет число гипотетических соединений, обещающих хорошие энергетические показатели. Однако большая часть из них пока реально не синтезирована как из-за сложности синтеза, так и низкой термической стабильности (вплоть до невозможности существования при комнатной температуре). Кроме того, синтезу и исследованию свойств большинства из них существенно препятствует потенциально очень высокая чувствительность к механическим воздействиям.

Вместе с существенным ростом публикаций, посвященных теоретическим и расчетным рабо-

там, во всем мире растет и интенсивность исследований по реальному синтезу новых энергоемких соединений. По нашим оценкам 70–80% из синтезированных в последние два десятилетия энергоемких соединений относятся к высокоэнтальпийным гетероциклам (тетразолы, 1,2,3- и 1,2,4-триазолы, 1,2,3,4- и 1,2,4,5-тетразины, 1,2,5-оксадиазолы (фуразаны), 1,2,5-оксадиазол-1-оксиды (фуроксаны) и т.д.). Однако по мере введения в молекулы таких гетероциклов других энергоемких групп вместе с улучшением энергетических характеристик неизбежно растет чувствительность к механическим воздействиям. Поэтому в последние годы в качестве основы для конструирования новых энергоемких соединений стали чаще использоваться гетероциклы с меньшей энтальпией образования. В частности, вместо высокоэнтальпийных 1,2,5-оксадиазолов (фуразанов) активно синтезируются энергоемкие производные их структурных изомеров – 1,2,4-оксадиазолов и даже 1,3,4-оксадиазолов. В обзоре 2017 года [11] представлены реально синтезированные энергоемкие производные 1,2,4-оксадиазолов и приведены некоторые их свойства, в том числе, давление и скорость детонации, чувствительность к механическим воздействиям. Из 46-ти соединений, приведенных в обзоре [11], нами были выбраны соединения I–VIII [11–14], которые по предварительной

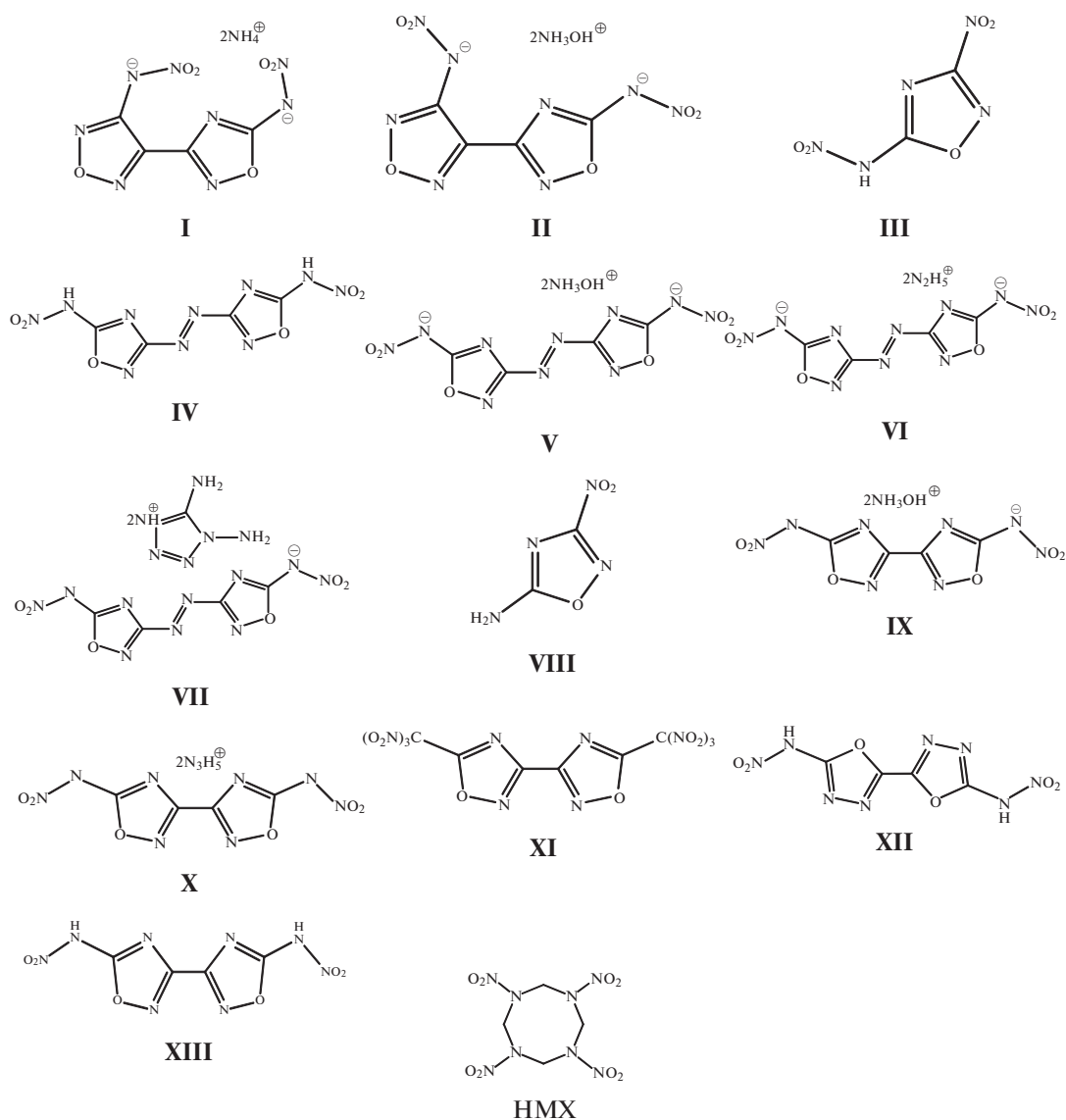


Рис. 1. Структурные формулы соединений I–XIII и HMX. I – диаммониевая соль 3-нитроамино-4-(5-нитрамино-1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразана; II – дигидроксиламмониевая соль 3-нитроамино-4-(5-нитрамино-1,2,4-оксадиазол-3-ил)фуразана; III – 5-нитрамино-3-нитро-1,2,4-оксадиазол; IV – 5,5'-динитрамино-3,3'-азо-1,2,4-оксадиазол; V – дигидроксиламмониевая соль 5,5'-динитрамино-3,3'-азо-1,2,4-оксадиазола; VI – дигидразониевая соль (5,5'-динитрамино-3,3'-азо-1,2,4-оксадиазола); VII – ди(1,5-диамино-1H-тетразолиевая) соль 5,5'-динитрамино-3,3'-азо-1,2,4-оксадиазола; VIII – 5-амино-3-нитро-1,2,4-оксадиазол; IX – дигидроксиламмониевая соль 5,5'-динитрамино-3,3'-би(1,2,4-оксадиазола); X – дигидразониевая соль 5,5'-динитрамино-3,3'-би(1,2,4-оксадиазола); XI – 5,5'-бис(тринитрометил)-3,3'-би(1,2,4-оксадиазол); XII – 5,5'-динитрамино-3,3'-би(1,3,4-оксадиазол); XIII – 5,5'-динитрамино-3,3'-би(1,2,4-оксадиазол); HMX – октоген.

оценке могут представлять интерес в качестве компонентов смесевых твердых ракетных топлив (рис. 1, табл. 1). Таблица 1 и рис. 1 дополнены 1,2,4-оксадиазолами IX–XI, XIII и 1,3,4-оксадиазолом XII [15–18].

В большинстве современных работ по новым энергоемким соединениям авторы изучают и сравнивают их детонационные параметры, но не рассматривают возможность использования вновь синтезированных соединений в качестве компонентов смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ). В полной мере это касается и оксадиазолов. В на-

стоящей работе расчетными методами изучается возможность использования реально синтезированных производных 1,2,4-оксадиазолов и 1,3,4-оксадиазолов в качестве потенциальных компонентов СТРТ.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Взрывчатые вещества, в основном, состоят из одного энергоемкого компонента, но для создания смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ)

Таблица 1. Характеристики соединений I–XIII

Соединение	Брутто-формула	$\Delta H_f^{\circ a}$		ρ^b , г/см ³	N ^c , %	α^d	P ^e , ГПа	D ^f , м/с	IS ^g , Дж	FS ^h , Н	T_{dec}^i , °C	Литература
		кДж/моль	кДж/кг									
I	C ₄ H ₈ N ₁₀ O ₆	154.9	530.0	1.70	47.9	0.50	27.6	8102	14	120	218	[12]
II	C ₄ H ₈ N ₁₀ O ₈	250.8	773.8	1.85	43.2	0.67	37.4	9046	16	160	193	[12]
III	C ₂ NN ₅ O ₅	227.7	1301.1	1.883	40.0	1.11	37.7	9095	15	–	219	[13]
IV	C ₄ H ₂ N ₁₀ O ₆	487.2	1703.5	1.902	48.9	0.67	37.5	9190	2	10	140	[14]
V	C ₄ H ₈ N ₁₂ O ₈	514.2	1460.4	1.864	47.7	0.67	39.2	9243	10	160	169	[14]
VI	C ₄ H ₁₀ N ₁₄ O ₆	726.5	2075.1	1.811	56.0	0.46	35.8	9240	8	120	175	[14]
VII	C ₆ H ₁₀ N ₂₂ O ₆	1685.6	3467.6	1.738	63.4	0.35	32.8	8955	12	120	188	[14]
VIII	C ₂ H ₂ N ₄ O ₃	177.0	1361.5	1.723	43.1	0.60	30.3	8316	–	–	265	[13]
IX	C ₄ H ₈ N ₁₀ O ₈	110.0	339.5	1.879	43.2	0.67	36.2	8916	4	192	190	[15]
X	C ₄ H ₁₀ N ₁₂ O ₆	369.0	1145.9	1.82	52.2	0.46	34.2	9078	25	240	211	[16]
XI	C ₆ N ₁₀ O ₁₄	61.9	141.9	1.936	32.1	1.17	34.5	8814	10	80	124	[17]
XII	C ₄ H ₂ N ₈ O ₆	166.8	646.5	1.99	43.4	0.67	41.9	9481	5	60	210	[18]
XIII	C ₄ H ₂ N ₈ O ₆	175.8	681.4	1.856	43.4	0.67	31.8	8388	8	128	137	[15]

^a Стандартная энтальпия образования (расчетная); ^b плотность (экспериментальная); ^c процентное содержание азота в соединении; ^d коэффициент обеспечения молекулы кислородом; ^e давление детонации (расчетное); ^f скорость детонации (расчетная); ^g чувствительность к удару (экспериментальная); ^h чувствительность к трению (экспериментальная); ⁱ температура разложения.

необходимо создать композицию, в которой обязательно должно содержаться полимерное связующее в определенном количестве для обеспечения необходимых физико-механических свойств готового отвержденного топливного заряда и обеспечения необходимого уровня реологических свойств неотвержденной топливной массы. Поэтому энергетические свойства СТРТ определяются не только характеристиками основного компонента, но и всей композиции. И именно в результате удачного подбора компонентов и их соотношения в рецептуре можно добиться максимально достижимой величины удельного импульса I_{sp} для имеющегося набора рассматриваемых компонентов. Сама по себе величина удельного импульса соединения ничего не говорит о потенциальных возможностях исследуемого компонента, потому что композиция СТРТ состоит из нескольких компонентов, как уже упоминалось выше. Оценка энергетического потенциала только по величине удельного импульса индивидуального (или индивидуальных) компонентов приведет к совершенно неверной оценке их потенциала [19]. Величина удельного импульса наиболее мощного окислителя – аммониевой соли динитразовой кислоты (АДНА) ~170 с, а в композициях с его участием достигают величин 260 с и выше [20].

В данной работе мы рассматриваем тринадцать соединений (I–XIII, рис. 1) [12–18]. Выбраны они благодаря достаточно высоким (от 500 до 3500 кДж/кг) величинам энтальпии образования (ΔH_f°) и достаточно высоким значениям плотности (от 1.7 до 1.99 г/см³). В некоторых из них наблюдается относительно высокое содержание азота (VII, ~60 мас.%) или кислорода (XI, $\alpha = 1.17$). Из рассматриваемых оксадиазолов 1,3,4-оксадиазол XII имеет самую высокую плотность (1.99 г/см³).

Были изучены энергетические характеристики как бинарных композиций СТРТ (связующее и одно из исследуемых соединений I–XIII), так и более сложные композиции, содержащие дополнительно алюминий как энергетический компонент ($\rho = 2.7$ г/см³) и/или NH₄N₃O₄ (АДНА, $\Delta H_f^\circ = -1129$ кДж/кг; $\rho = 1.82$ г/см³) [20] как дополнительный окислитель. В качестве связующего рассматривали два типа связующих: обычное углеводородное связующее (УС, C_{72.15}H_{119.21}O_{0.68}; стандартная энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = -393$ кДж/кг; $\rho = 0.92$ г/см³ [20]) и активное связующее (АС, C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}; стандартная энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = -757$ кДж/кг; $\rho = 1.49$ г/см³) [20].

Как было сказано выше, СТРТ должно содержать полимерное связующее в таком объемном количестве, чтобы обеспечить удовлетворительные физико-механические характеристики от-

вержденного заряда и реологические свойства неотвержденной топливной массы: обычно это достигается при объемном содержании связующего не ниже 18–19 об.%. В настоящей работе особое внимание уделено этому требованию.

В том случае, когда коэффициент обеспеченности кислородом α (для соединения C_xH_yN_zO_w $\alpha = 2w/(4x + y)$) не превышает 1.0, с таким окислителем целесообразно использовать активное связующее АС, несущее частично функции окислителя. При высоком содержании кислорода в окислителе целесообразно использовать углеводородное связующее УС, особенно в композициях, не содержащих металл. Недавно было показано, что во многих случаях использовать какое-либо одно из связующих не целесообразно. При значениях α основного компонента между 0.8 и 1.3 следует искать оптимальное соотношение активной и углеводородной составляющих в связующем [21].

Расчеты величин удельного импульса I_{sp} и температуры в камере сгорания T_c (при давлении в камере и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно) проводили с помощью программы расчета высокотемпературных химических равновесий ТЕРРА [22]. Анализ эффективности исследуемых компонентов проводили по алгоритму, описанному в работах [23, 24]. Для сравнения баллистической эффективности композиций, имеющих разные плотности, при их использовании в двигателях с различными объемно-массовыми характеристиками использовали так называемые величины эффективных импульсов $I_{ef}(n)$ на разных ступенях ракетных систем (n – номер ступени) [25].

$$I_{ef}(1) = I_{sp} + 100(\rho - 1.9),$$

$$I_{ef}(2) = I_{sp} + 50(\rho - 1.8),$$

$$I_{ef}(3) = I_{sp} + 25(\rho - 1.7).$$

Эти величины характеризуют баллистическую эффективность топлива на соответствующих ступенях ракетных систем. Поскольку составы, содержащие алюминий, имеют потери в реальной величине I_{sp} из-за наличия конденсированной фазы в продуктах сгорания, а величина этих потерь оценивается в 0.22% от значения I_{sp} на каждый 1% алюминия [26], то величины эффективных импульсов с учетом этих потерь $I_{ef}^*(n)$ оценивают как $I_{ef}^*(n) = I_{ef}(n) - 0.0022 I_{sp}[Al]$, где [Al] – процентное содержание алюминия в композиции. Эффективность исследуемых компонентов сравнивали по величинам I_{sp} и $I_{ef}^*(3)$, учитывая и температуру горения (T_c не должна превышать 3800 К) и объемную долю связующего (не ниже 18%).

Таблица 2. Энергетические характеристики оптимизированных бинарных композиций СТРТ на основе соединений I–XIII с активным связующим (АС) и на основе соединений III, XI с углеродным связующим (УС) при объемном содержании связующего 18–19%

Окислитель		Связующее			ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с
№	%	тип	мас.%	об.%				
I	84	АС	16	18.0	1.663	2626	228.9	228.0
II	85	АС	15	18.0	1.785	3223	252.2	254.4
III	85	АС	15	18.2	1.809	3527	253.7	256.4
IV	85	АС	15	18.4	1.825	3430	247.8	250.9
V	85	АС	15	18.1	1.793	3338	257.8	260.2
VI	84.7	АС	15.3	18.0	1.752	3005	249.7	251.0
VII	84	АС	16	18.2	1.695	3143	252.9	252.8
VIII	84	АС	16	18.0	1.679	3296	249.2	248.7
IX	85	АС	15	18.2	1.808	3192	244.7	247.4
X	85	АС	15	17.7	1.761	2698	236.4	237.9
XI	86	АС	14	17.5	1.861	3418	239.5	243.5
XII	86	АС	14	17.9	1.901	3210	235.1	240.1
XIII	85	АС	15	18.0	1.790	3215	235.8	238.0
HMX	85	АС	15	18.2	1.810	3176	251.1	253.8
III	90	УС	10	18.5	1.702	3432	255.0	255.1
XI	90	УС	10	19.0	1.746	3440	241.6	242.8
АДНА	90	УС	10	18.0	1.658	3119	250.9	249.8

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Бинарные системы рецептуры: “исследуемое соединение + АС или УС”

Соединения I, II, IV–X и XII, XIII имеют невысокие значения α (0.35–0.67), следовательно, их реально компоновать с АС. Соединения III и XI с более высокими показателями α (1.11 и 1.17) можно компоновать и с УС [21]. Параметры оптимизированных составов сведены в табл. 2. Там же для сравнения приведены параметры двух образцовых бинарных составов – “октоген (HMX) + АС” и “АДНА + УС”. Аммониевая соль динитразовой кислоты (АДНА) ($\Delta H_f^\circ = -1129$ кДж/кг, $\rho = 1.82$ г/см³, $\alpha = 2$) и октоген (HMX) ($\Delta H_f^\circ = 295$ кДж/кг, $\rho = 1.9$ г/см³, $\alpha = 0.67$) – одни из самых эффективных окислителей СТРТ, но из-за разницы в значениях α АДНА в бинарных рецептурах лучше компоуется с УС, а HMX – с АС.

Из табл. 2 видно, что по величине удельного импульса I_{sp} в бинарных составах с АС соединения III и V лучше октогена (на 2.6 и 6.7 с соответственно), и это – весьма хороший результат. Соединения II и VII тоже превосходят октоген, но в меньшей степени (на 1.1 и 1.8 с). Соединения IV и VI немного уступают октогену (на 3.3 и 1.4 с). Соединения I, IX, X, XI, XII и XIII существенно хуже октогена в бинарных композициях. Это можно объяснить невысокими значениями энтальпии

образования при низком содержании водорода в основном наполнителе. Самый низкий показатель у соединения I (на 22.2 с хуже октогена), поскольку в соединении I пониженная относительно октогена величина α (0.5 против 0.67) не компенсируется небольшим выигрышем в величине ΔH_f° (530 против 295 кДж/кг у октогена).

Из результатов, представленных в табл. 2, можно сделать вывод, что ряд эффективности окислителей в бинарных рецептурах с АС таков:

- по величине I_{sp} –
I(228.9), XII(235.1), XIII(235.8), X(236.4), XI(239.5), IX(244.7), IV(247.8), VIII(249.2), VI(249.7), HMX(251.1), II(252.2), VII(252.9), III(253.7), V(257.8);
- по величине $I_{ef}(3)$ –
I(228.0), X(237.9), XIII(238.0), XII(240.1), XI(243.5), IX(247.4), VIII(248.7), IV(250.9), VI(251.0), VII(252.8), HMX(253.8), II(254.4), III(256.4), V(260.2).

В этих рядах эффективности порядок компонентов в ряду $I_{ef}(3)$ мало отличается от ряда I_{sp} , что обычно и наблюдается. Различия в плотностях компонентов сказывается слабо, тем не менее, плотность компонентов может иметь существенное значение и для 3-й ступени ракеты. Это наглядно видно при сравнении двух изомерных бис-оксадиазолов с нитраминными группами XII и XIII, сильно отличающихся по плотности (1.99 и 1.856 г/см³). Более плотный 1,3,4-оксадиазол

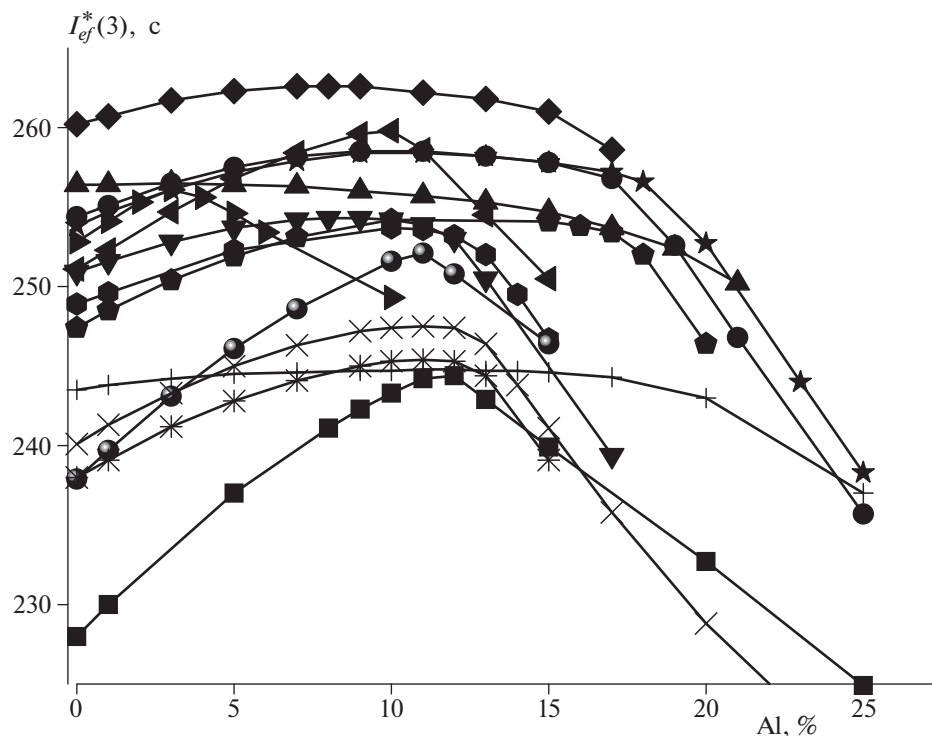


Рис. 2. Зависимость $I_{ef}^*(3)$ от количества Al в композициях на основе соединений I–XIII с АС при объемном содержании связующего около 18%: ■ – I, ● – II, ▲ – III, ▼ – IV, ◆ – V, ◀ – VI, ▶ – VII, ● – VIII, ★ – HMX, ◆ – IX, ● – X, | – XI, × – XII, ✕ – XIII.

XII существенно превосходит 1,2,4-оксадиазол XIII по величине $I_{ef}(3)$ (на 1.9 с), но уступает по I_{sp} (на 0.7 с).

При сравнении бинарных композиций без конденсированных продуктов сгорания еще одним эталоном служит состав “АДНА + УС” (табл. 2), хотя он и уступает составу “октоген + АС” по $I_{ef}(3)$ 5.3 с, так как УС, как правило, имеет гораздо лучшую совместимость с окислителями по сравнению с АС. В бинарных составах с УС лучший результат демонстрирует соединение III (что неудивительно для соединения с величиной α , равной 1.11), превосходя по $I_{ef}(3)$ не только состав “АДНА + УС”, но и состав “октоген + АС” (на 5.3 и 1.3 с соответственно). Соединение XI, несмотря на более высокие величины плотности и коэффициента α по сравнению с соединением III, серьезно уступает в составе с УС не только ему, но и составу “АДНА + УС”, не говоря уже о композиции “октоген + АС”. Несомненно, это связано с гораздо более высокой величиной ΔH_f° соединения III по сравнению с соединением XI (1301 и 142 кДж/кг соответственно).

3.2. Композиции СТРТ:

“исследуемое соединение + АС + Al”

Известно, что добавка алюминия в композицию “окислитель + АС”, повышает значения

удельного импульса. Изученная зависимость интенсивности эффективного импульса на третьей ступени с учетом двухфазных потерь, $I_{ef}^*(3)$, от количества Al в композициях на основе соединений I–XIII показана на рис. 2.

Видно, что добавление алюминия в композицию “I + АС” повышает значение удельного импульса почти на 20 с, что можно объяснить тем, что у этого соединения относительно низкая энтальпия образования (530 кДж/кг) и низкая величина α (0.50). Поэтому в композиции без металла (удельный импульс I_{sp} составляет всего 228.9 с. Максимальное значение $I_{ef}^*(3) = 244.4$ с достигается при составе “72% I + 16% АС + 12% Al” ($T_c = 3167$ К, объемная доля связующего 18.7%).

У соединения II коэффициент $\alpha = 0.67$. Его наиболее эффективно можно использовать в композиции с АС. У этого соединения $\Delta H_f^\circ = 773.8$ кДж/кг, $\rho = 1.85$ г/см³. Величина $I_{ef}^*(3)$ состава на основе компонента II с алюминием и АС довольно высокая и сравнима с $I_{ef}^*(3)$ состава “76.2% октоген + 14.8% АС + 9% Al” – при 18.5 об.% связующего $I_{ef}^*(3) = 258.4$ с. Значение эффективного импульса на третьей ступени $I_{ef}^*(3)$ композиции “76% II + 15% АС + 9% Al” равно 258.5 с, а

T_c при этом составляет 3536 К. Согласно полученным расчетам соединение **II** может эффективно использоваться в СТРТ. Следует заметить, что соединение **II** отличается от **I** тем, что это дигидроксиламмониевая, а не аммониевая соль, и повышенная эффективность **II** относительно **I** очевидна, так как при переходе от аммониевой соли к гидроксиламмониевой практически всегда повышаются и содержание кислорода, и энтальпия образования, и плотность.

Соединения **III** и **IV** показывают в композициях с АС и Аl величины I_{ef}^* (3) ниже, чем в составах с октогеном. Введение в бинарный состав соединения **III** с АС алюминия почти не повышает значение I_{ef}^* (3) (“82% **III** + 3% Аl + 15% АС” I_{ef}^* (3) = 256.5 с при $T_c = 3653$ К). У соединения **IV** $\alpha = 0.67$ и достаточно высокое значение $\Delta H_f^\circ = 1703.5$ кДж/кг, а $\rho = 1.9$ г/см³. Введение алюминия в бинарный состав соединения **IV** с АС также не дает заметного повышения значений

$$I_{ef}^* (3) (“76\% \text{ IV} + 9\% \text{ Al} + 15\% \text{ АС}” I_{ef}^* (3) = 254.3 \text{ с} (T_c = 3751 \text{ К})).$$

А вот для соединения **V**, у которого довольно высокие значения энтальпии образования (1460.4 кДж/кг), плотности (1.86 г/см³) и коэффициент $\alpha = 0.67$, введение алюминия в состав топлива повысило значение эффективного импульса, I_{ef}^* (3) = 262.6 с для состава “78% **V** + 7% Аl + 15% АС” ($T_c = 3569$ К). Соединение **V** является хорошим окислителем и, возможно, сможет удовлетворить требованиям, предъявляемым к комплексу физико-химических свойств компонентов.

Соединение **VI** в составе с Аl показало хорошую величину I_{ef}^* (3) = 259.8 с ($T_c = 3333$ К), которая сравнима аналогичной величиной для состава с октогеном (“76.2% октогена + 14.8% АС + 9% Аl” I_{ef}^* (3) = 258.4 с). У соединения **VI** высокое значение $\Delta H_f^\circ = 2075.1$ кДж/кг, относительно высокая плотность (1.81 г/см³), но величина α (0.46) ниже, чем у соединений **I–V**. Соединение **VI** можно отнести к полиазотистым, так как содержание азота в молекуле составляет 56%, а большинство исследуемых в настоящее время высокоэнтальпийных органических соединений (динитродиазенофуросан, нитропроизводные азо- и азоксифуразанов, пиразолов, триазолов и множество других) содержат, как правило, до 40–45 мас. % азота. Именно высокое содержание азота, точнее, связей >N–N<, –N=N– является причиной высокой энтальпии образования.

Из всех рассматриваемых окислителей у соединения **VII** самая высокая энтальпия образования (3467.6 кДж/кг) при содержании азота 63.4%,

плотность невелика (1.74 г/см³), а значение коэффициента обеспеченности кислородом α – самое низкое (0.35). Соединение **VII** тоже можно отнести к полиазотистым соединениям. На примере полиазотистых производных тетразола нами было обнаружено, что увеличение доли азота в высокоэнтальпийном окислителе повышает порог величины энтальпии окислителя, когда введение алюминия уже неэффективно с точки зрения повышения энергетики твердотопливных композиций [27]. Этот факт подтверждается в данном исследовании на примере высокоэнтальпийного соединения **VII** – при высоком значении энтальпии образования $\Delta H_f^\circ = 3467.6$ кДж/кг добавка алюминия все еще оказывает воздействие на значение импульса, который хоть совсем немного, но растет.

Соединения **VIII–X**, **XII** показали себя в композиции с АС и Аl хуже октогена. 1,3,4-оксадиазол **XIII** характеризуется более высокой плотностью (1.99 г/см³), чем 1,2,4-оксадиазол **XII** (1.86 г/см³), но немного уступает по энтальпии образования (647 и 681 кДж/кг соответственно). По величине I_{ef}^* (3) оптимизированная композиция “**XII** + АС + Аl” превосходит на 2.1 с аналогичную композицию на основе 1,2,4-оксадиазола **XIII**, что неудивительно, так как обычно выигрыш в плотности в 0.13 г/см³ для основного компонента дает больший вклад, чем повышенная на ~230 кДж/кг величина энтальпии образования. Рисунок 2 хорошо иллюстрирует тот факт, что соединения **II**, **V**, **VI** в композиции с алюминием и активным связующим превосходят по своим энергетическим характеристикам октоген. Параметры оптимизированных составов сведены в табл. 3. Там же для сравнения приведены и данные для бинарного состава “октоген (НМХ) + АС + Аl”.

3.3. Композиции СТРТ:

“исследуемое соединение + АС или УС + АДНА”

Нужно отметить, что все рассматриваемые соединения, кроме **III** и **XI**, обеднены кислородом ($\alpha = 0.35–0.67$), поэтому даже в композициях с АС целесообразно добавить дополнительный окислитель с большим содержанием кислорода, например аммониевую соль динитратовой кислоты (АДНА). Результаты расчетов составов с АС представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что частичная замена оксадиазола **I** окислителем АДНА до определенной величины повышает значение I_{ef}^* (3) на 23.7 с, а оптимальный состав “29% **I** + 55% АДНА + 16% АС” имеет значение I_{ef}^* (3) = 251.7 с при $T_c = 3114$ К, что является неплохим результатом, если учесть, что известная энергоемкая бинарная система “УС 10% + АДНА 90%” имеет величину I_{ef}^* (3) = 249.8 с

Таблица 3. Энергетические характеристики оптимизированных композиций СТРТ: “исследуемое соединение + АС + АІ” при объемном содержании АС около 18%

Окислитель		АС,		Al, %	ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	I_{ef}^* (3), с
№	%	мас.%	об.%					
I	72	16	18.7	12	1.738	3167	250.1	244.4
II	74	15	18.5	9	1.835	3536	260.3	258.5
III	82	15	18.4	3	1.825	3653	255.1	256.5
IV	76	15	18.9	9	1.873	3751	255.0	254.3
V	78	15	18.4	7	1.832	3569	263.3	262.6
VI	74.7	15.3	18.6	10	1.810	3333	262.8	259.8
VII	81	16	18.4	3	1.712	3192	257.5	256.1
VIII	74	16	18.7	10	1.740	3622	258.4	253.7
IX	75	15	18.8	10	1.863	3474	255.7	254.2
X	74	15	18.4	11	1.825	3166	255.2	252.1
XI	74	14	18.1	12	1.924	3991	245.7	244.8
XII	75	14	18.4	11	1.955	3643	247.1	247.5
XIII	74	15	18.6	11	1.851	3644	247.6	245.4
HMX	76.2	14.8	18.5	9	1.860	3493	259.5	258.4

практически с той же температурой $T_c = 3119$ К (табл. 2). Когда в композиции много АДНА, коэффициент α композиции увеличивается и становится выгодно использовать УС. Однако состав “29% I + 60% АДНА + 11% УС”, имеющий $I_{ef}(3) =$

$= 233.2$ с при $T_c = 2606$ К, существенно уступает составу “УС 10% + АДНА 90%”.

Для соединения II оптимальный состав получен при соотношении компонентов “50% II + 35% АДНА + 17.9% АС”. У этого состава значение

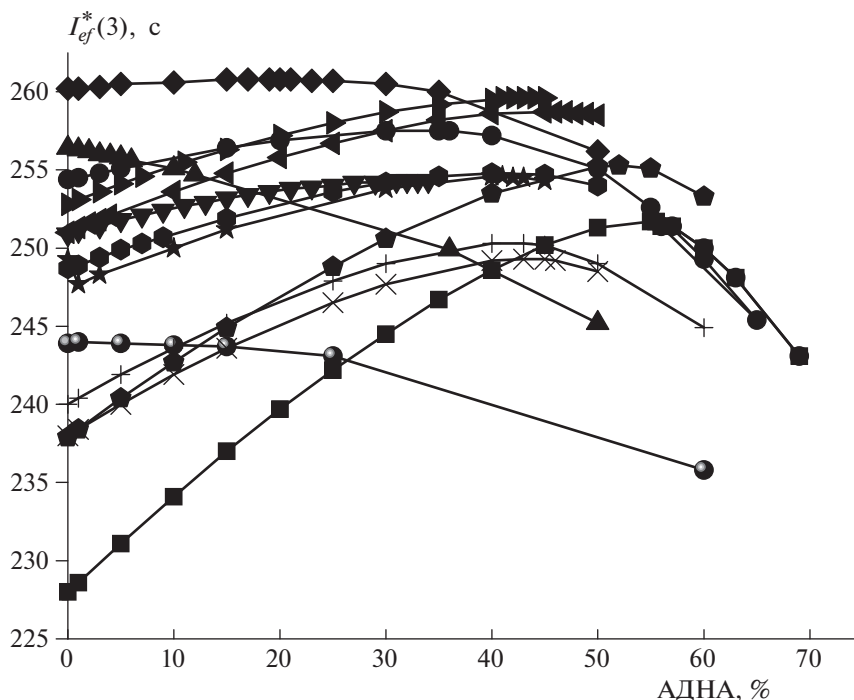


Рис. 3. Зависимость $I_{ef}(3)$ от количества АДНА в композициях на основе соединений I–XIII при объемном содержании АС около 18%. Объяснения соединений I–VIII те же самые, что и на рис. 2; ★ — IX, ◆ — X, ● — XI, | — XII, × — XIII.

$I_{ef}(3) = 257.5$ с при $T_c = 3241$ К, 17.9 об.% связующего и плотности композиции 1.78 г/см³. Это неплохая величина для состава, не содержащего металл.

Составы “III + АДНА + АС” менее энергичны по сравнению с бинарным составом “III + АС”, что можно объяснить высоким показателем коэффициента $\alpha = 1.11$ соединения III. У соединения IV коэффициент $\alpha = 0.67$, поэтому его целесообразно использовать в композиции с АС. Стандартная энтальпия образования – достаточно высокая $\Delta H_f^\circ = 1703.5$ кДж/кг, $\rho = 1.9$ г/см³. Для соединения IV в композициях без металла с АДНА получено максимальное значение $I_{ef}(3) = 254.3$ с ($T_c = 3316$ К) при 32% АДНА. Эта величина лучше, чем значение 249.8 с для состава “90% АДНА + 10% УС”.

Соединение V характеризуется довольно высокими значениями энтальпии образования $\Delta H_f^\circ = 1460.4$ кДж/кг, плотности $\rho = 1.86$ г/см³ и коэффициента $\alpha = 0.67$. В композиции без металла с АДНА при соотношении компонентов “65% V + 20% АДНА + 15% АС” значение $I_{ef}(3) = 260.8$ с ($T_c = 3329$ К, объемная доля связующего 18%), что является хорошим результатом. Для сравнения, у состава “70% V + 20% АДНА + 10% УС” значение $I_{ef}(3) = 240.9$ с ($T_c = 2744$ К), что хуже, чем для состава “УС 10% + АДНА 90%”.

В композиции с АДНА при соотношении компонентов “39.7% VI + 45% АДНА + 15.3% АС” $I_{ef}(3) = 258.7$ с ($T_c = 3227$ К, объемная доля связующего 18%). Введение даже 1% АДНА повысило значение $I_{ef}(3)$ на 0.3 с, а 45–47% АДНА – почти на 7 с относительно композиции “VI + АС”.

Замена в композиции без металла основного соединения VII на 1% АДНА повысило значение $I_{ef}(3)$ с 252.8 до 253.1 с. В составе “42% VII + 42% АДНА + 16% АС” $I_{ef}(3) = 259.6$ с ($T_c = 3303$ К).

Из рис. 3 видно, что для композиций без металла соединения VIII с добавлением АДНА наблюдается незначительный рост величины $I_{ef}(3)$. Оптимальный состав получен при “44% VIII + 40% АДНА + 16% АС”. У этого состава $I_{ef}(3) = 254.8$ с при $T_c = 3375$ К, 18.4 об.% связующего и плотности композиции 1.72 г/см³. Это немного лучше, чем $I_{ef}(3) = 249.8$ с для состава “90% АДНА + 10% УС”.

На рис. 3 видно, что все соединения, кроме XI и XIII в композиции с дополнительным окислителем АДНА, показывают лучший результат, чем состав “90% АДНА + 10% УС” ($I_{ef}(3) = 249.8$ с), а соединения I, XI, XII, и XIII уступают бинарному составу “октоген + АС” ($I_{ef}(3) = 253.8$ с $T_c = 3176$ К). Соединение XI является окислителем с высоким показателем коэффициента $\alpha = 1.17$ и ему не требуется для улучшения свойств в композиции допол-

нительный окислитель (в нашем случае АДНА). Параметры оптимизированных составов сведены в табл. 4.

3.4. Композиции СТРТ: “исследуемое соединение, АС, УС, Al, АДНА”

Далее рассматривались композиции СТРТ, в состав которых, кроме основного компонента, входили: связующее, дополнительный окислитель и алюминий. Для таких композиций сравнение результатов нужно проводить по величине $I_{ef}^*(3)$, так как необходимо учитывать влияние двухфазных потерь, о чем сказано в разделе 2. Такие композиции СТРТ корректно сравнивать с составом “78% АДНА + 10% УС + 12% Al”, у которого при $T_c = 3385$ К, 18.7 об.% УС $I_{ef}^*(3) = 253.5$ с. Параметры оптимизированных составов сведены в табл. 5. В таких четырехкомпонентных композициях для соединения I оптимальный результат ($I_{ef}^*(3) = 249.8$ с) достигается при “32% I + 30% АДНА + 16% АС + 22% Al” (при этом $T_c = 3777$ К), что хуже, чем для состава “78% АДНА + 10% УС + 12% Al”.

В разделе 3.2 отмечалось, что соединение III ($\alpha = 1.11$) можно компоновать в бинарных составах как с АС, так и с УС (табл. 2, $I_{ef}(3)$ 256.4 и 255.1 с, $T_c = 3527$ и 3432 К). Можно предположить, что композиция соединения III со смесью АС и УС при оптимальном соотношении этих связующих будет более удачной, чем с каждым из связующих по отдельности. Расчеты подтвердили это предположение. Композиция “88% III + 7% АС + 5% УС” дает рост $I_{ef}(3)$ на целых 4 с (до 260.4 с) при несущественном повышении T_c до 3559 К. Для составов СТРТ без конденсированных продуктов сгорания это хороший результат. Добавка в эту композицию 8% Al повысило значение $I_{ef}(3)$ до 264.3 с, но с учетом двухфазных потерь (т.е. по показателю $I_{ef}^*(3)$) состав с 8% Al проигрывает композиции без металла (259.7 и 260.4 с). Кроме того, состав с 8% Al оказался более “горячим” ($T_c = 3838$ К). Окислитель III обладает более высоким потенциалом для использования в специальных СТРТ без конденсированных продуктов сгорания.

Соединение V в композиции с АДНА, АС и Al показало хороший результат, $I_{ef}^*(3) = 262.3$ с для состава “70.8% V + 15% АС + 5% АДНА + 9.2% Al”. Для сравнения у композиции “30% V + 10% УС + 45% АДНА + 15% Al” $I_{ef}^*(3) = 254.4$ с при $T_c = 3378$ К и 19.0 об.% УС.

Для соединения VII сочетание АДНА, Al и АС показало хороший результат. У состава “73% VII + 5% АДНА + 6% Al + 16% АС” значение эффективного импульса $I_{ef}^*(3) = 259.1$ с ($T_c = 3316$ К), а

Таблица 4. Энергетические характеристики оптимизированных композиций СТРТ: “исследуемое соединение + АС + АДНА” при объемном содержании АС около 18%

Окислитель		АС		АДНА, %	ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	I_{ef}^* (3), с
№	%	мас. %	об. %					
I	29	16	18.5	55	1.724	3114	251.1	251.7
II	50	15	17.9	35	1.775	3241	255.6	257.5
III	84	15	18.2	1	1.808	3519	253.7	256.3
IV	53	15	18.1	32	1.800	3316	251.8	254.3
V	65	15	18.0	20	1.786	3329	258.7	260.8
VI	39.7	15.3	18.0	45	1.757	3227	257.3	258.7
VII	42	16	18.5	42	1.726	3303	259.0	259.6
VIII	44	16	18.4	40	1.715	3375	254.4	254.8
IX	45	15	18.0	40	1.786	3180	252.4	254.6
X	33	15	17.7	52	1.761	3213	253.7	255.3
XI	84	15	18.7	1	1.855	3412	240.1	244.0
XII	45	15	18.4	40	1.830	3203	247.0	250.3
XIII	42	15	17.9	43	1.775	3192	247.4	249.3

для состава “39% VII + 40% АДНА + 5% Al + 15% АС” – I_{ef}^* (3) = 260.8 с ($T_c = 3477$ К). На основе окислителя VII можно создавать топлива с высокими значениями приведенного эффективного импульса. Для композиций на основе соединения VIII наилучший результат получен при соотношении компонентов “39% VIII + 40% АДНА + 16% АС + 5% Al”, I_{ef}^* (3) = 255.4 с при $T_c = 3455$ К.

Соединение XI характеризуется значением коэффициента $\alpha = 1.17$, а это означает, что на основе соединения XI можно составлять композиции как с АС, так и с УС. Характеристики составов с УС оказались более высокими. У состава “79% XI + 10% УС + 11% Al” значение I_{ef}^* (3) = 246.3 с при $T_c = 3648$ К, тогда как у состава “74% XI + 14% АС + 12% Al” значение I_{ef}^* (3) = 244.8 с при $T_c = 3991$ К. Но это хуже, чем для состава “90% АДНА + 10% УС (I_{ef}^* (3) = 249.8 с)”.

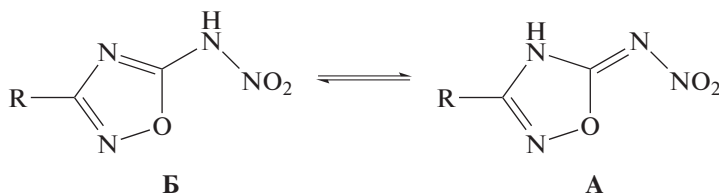
Расчеты подтвердили предположение, что для таких соединений, как III и XI со значениями коэффициента $\alpha = 1.11$ и 1.17, композиции с оптимальным соотношением связующих АС и УС могут оказаться более удачными, чем с каждым из связующих по отдельности. Композиция “88% XI + 8% АС + 5% УС” дает I_{ef}^* (3) = 248.6 с ($T_c = 3459$ К), а это неплохой результат для композиции без металла. Присутствие Al в композиции повысило значение

I_{ef}^* (3) до 255.9 с, а I_{ef}^* (3) до 248.7 с, что является хорошим результатом. У композиции “77% XI + 8% АС + 5% УС + 10% Al” I_{ef}^* (3) = 249.0 с при $T_c = 3853$ К.

Из рассмотренных оксадиазолов I–XIII наиболее эффективны: первичный нитрамин III, а также гидроксиламмониевая и ди(1,5-диамино-1H-тетразолиевая) соли 5,5'-динитрамино-3,3'-азо-1,2,4-оксадиазола (V и VII). Первичный нитрамин III с учетом акцепторного влияния группы NO₂ должен быть сильной кислотой с $pK_a \sim 0$ (теоретическая оценка, хотя экспериментальных данных нет). Использование сильных кислот в качестве компонентов СТРТ может создать большие проблемы совместимости с другими компонентами, за исключением бинарного состава с УС. Ароматические первичные нитрамины с акцепторными заместителями не очень стабильны, тогда как нитрамин III имеет хорошую термическую стабильность ($T_{dec} = 219$ °С, табл. 1). Причина высокой стабильности соединения III, вероятно, связана с нитроиминной формой его молекулы (А) с протоном на атоме N гетероцикла (доказано рентгеноструктурным анализом [13]). В публикациях в структурных формулах традиционно используют нитроаминную форму (Б).

Таблица 5. Энергетические характеристики оптимизированных 3- и 4- компонентных композиций СТРТ: "исследуемое соединение + АДНА + связующее (АС, УС) + Al"

Окислитель	№	%	АДНА, %	АС, мас.%	АС, об.%	УС, мас.%	УС, об.%	Связ., об.%	Al, %	ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с	$I_{ef}^*(3)$, с
	I	32	30	16	19.8	0		22	22	1.845	3777	258.7	262.4	249.8
	III	80.3	0	0		9.7	18.5	10	10	1.756	3666	261.3	262.7	256.9
	III	88	0	7		5		0	0	1.756	3559	259.0	260.4	260.4
	III	87	0	7		5		1	1	1.761	3591	259.4	260.9	260.4
	III	80	0	7		5		8	8	1.797	3838	261.8	264.3	259.7
	V	70.8	5	15	18.5	0	0	9.2	9.2	1.842	3640	264.1	267.6	262.3
	V	30	45	0		10	19.0	15	15	1.746	3378	261.9	263.0	254.4
	VII	73	5	16	18.6	0		6	6	1.734	3316	261.7	262.6	259.1
	VII	39	40	16	18.7	0		5	5	1.755	3477	262.4	263.7	260.8
	VIII	39	40	16	18.8	0		5	5	1.747	3455	257.0	258.2	255.4
	XI	79	0	0		10	19.5	11	11	1.796	3648	249.9	252.4	246.3
	XI	87	0	8		5		0	0	1.797	3459	246.2	248.6	248.6
	XI	77	0	8		5		10	10	1.845	3853	250.8	254.5	249.0
	АДНА		78			10	18.7		12	1.719	3385	259.9	260.4	253.5



Нитроиминная форма доказана и для большинства других нитраминонов на базе пятичленных ароматических азотистых гетероциклов, в частности для 5,5'-динитрамино-3,3'-азо-1,2,4-оксадиазола **IV**, низкая термическая стабильность которого ($T_{dec} = 140^\circ\text{C}$, табл. 1) связана, вероятно, с группой $-\text{N}=\text{N}-$. Высокая кислотность нитрамина **IV** способствует большей термической стабильности солей **V** и **VII** ($T_{dec} = 168$ и 188°C , табл. 1), для которых **IV** – сопряженная кислота.

Однако в отношении соли **V** следует иметь в виду, что все соли гидросиламина с органическими кислотами термически намного менее стабильны, чем аммониевые и даже гидразиниевые. Из-за меньшей основности гидросиламина ($\text{p}K_a$ 5.97) по сравнению с гидразином ($\text{p}K_a$ 8.10) и тем более с аммиаком ($\text{p}K_a$ 9.21) равновесное содержание свободного гидросиламина в солях с одинаковым анионом намного выше по сравнению с гидразином и аммиаком в соответствующих солях. Гидросиламин в отличие от аммиака проявляет высокую химическую активность и как окислитель, и как восстановитель. Кроме того, гидросиламин – очень сильный нуклеофил. Поэтому в смешаном ракетном топливе проблемы совместимости гидросиламмониевых солей с другими компонентами практически неизбежны [28]. С учетом этого соль **VII** с высокоэнтальпийным катионом диаминотетразолия может оказаться более перспективным компонентом СТРТ по сравнению с кислым нитраминоном **III** и реакционно-способной солью гидросиламмония **V**.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что некоторые нитрамино-производные 1,2,4- и 1,3,4-оксадиазолов и их солей, прежде всего гидросиламмониевых, могут быть перспективными компонентами смешанных твердых ракетных топлив. Такие их характеристики, как: высокие значения стандартной энтальпии образования, коэффициент обеспечения молекулы кислородом, плотности при содержании полимерного связующего в составе рецептуры не ниже 18 об.%, могут обеспечить для композиций без металла (т.е. без конденсированных продуктов сгорания) довольно высокие значения величин I_{sp} и $I_{ef}(3)$ (до 258.7 и 260.8 с соответственно). При введении алюминия в композицию можно повысить I_{ef}^* (3) до 262.6 с.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН (тема 0089-2014-0019 “Создание высокоэнергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем”) при финансовой поддержке Президиумом РАН “Разработка твердых топлив и горючих для газогенераторов прямоточных воздушно-реактивных двигателей гиперзвуковых летательных аппаратов и исследование процессов тепломассообмена и горения в газогенераторах” в рамках Программы 56 “Фундаментальные основы прорывных технологий в интересах национальной безопасности”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Powell I. // Propellants Explos. Pyrotech. 2016. V. 41. № 3. P. 409.
2. Politzer P., Murray J. // Propellants Explos. Pyrotech. 2016. V. 41. № 3. P. 414.
3. Zeman S., Jungova M. // Propellants Explos. Pyrotech. 2016. V. 41. № 3. P. 426.
4. Pagoria P. // Propellants Explos. Pyrotech. 2016. V. 41. № 3. P. 452.
5. Klapotke T.M., Witkowski T.G. // Propellants Explos. Pyrotech. 2016. V. 41. № 3. P. 470.
6. Gao H., Shreeve J.M. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 61. P. 56271.
7. Солодюк Г.Д., Болдырев М.Д., Гудаснов Б.В., Николов В.Д. // Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 861.
8. Chavez D., Hill L., Hiskey M., Kinkead S.J. // J. Energ. Mater. 2000. V. 18. P. 219.
9. Sinditskii V.P., Vu M.C., Sheremetev A.B., Aleksandrova N.S. // Thermochim. Acta. 2008. V. 473. № 1–2. P. 25.
10. Koch E.C. // Propellants Explos. Pyrotech. 2016. V. 41. № 3. P. 526.
11. Huang Xiao-Chuan, Wang Zi-Jun, Guo Tao, Qin Ming-Na et al. // Chin. J. Energ. Mater. 2017. V. 25. № 7. P. 603.
12. Hao Wei, Chunlin He, Jiaheng Zhang, Jean'ne M. Shreeve // Angew. Chem., Int. Ed. 2015. V. 54. P. 9367.
13. Zhanda Fu, Rui Su, Yang Wang, Yao-Feng Wang et al. // Chem. Eur. J. 2012. V. 18. № 7. P. 1886.
14. Yongxing Tang, Haixiang Gao, Lauren A. Mitchell, Damon A. Parrish et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2016. V. 55. № 9. P. 3200.
15. Yupeng Cao, Haifeng Huang, Xiangyang Lin, Jun Yang et al. // New J. Chem. 2018. V.42. №14. P. 11390.

16. *Gang Zhao, Chunlin He, Ping Yin, Gregory H. Imler et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 10. P. 3560.
17. *Marcos A. Kettner, Konstantin Karaghiosoff, Thomas M. Klapötke, Muhamed Sućeska et al.* // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. № 25. P. 7622.
18. *Wenquan Zhang, Jiaheng Zhang, Mucong Deng, Xiujuan Qi et al.* // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. № 1. P. 181.
19. *Lempert D.B.* // *Chin. J. Explos. Propel.* 2015. V. 38. № 4. P. 1.
20. *Lempert D., Nechiporenko G., Manelis G.* // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2006. V. 3. № 4. P. 73.
21. *Дорофеев Е.М., Согласнова С.И., Нечипоренко Г.Н., Лемперт Д.Б.* // *Физика горения и взрыва.* 2018. Т. 54. № 6. С. 78.
22. *Трусов Б.Г.* // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2002.
23. *Лемперт Д.Б., Шереметев А.Б.* // *Химия гетероцикл. соединений.* 2016. Т. 52. № 12. С. 1070.
24. *Алдошин С.М., Лемперт Д.Б., Гончаров Т.К. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 8. С. 2018.
25. *Павловец Г., Цуцуран В.* *Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив.* М.: Изд-во Министерства обороны, 2009.
26. *Нечипоренко Г.Н., Лемперт Д.Б.* // *Хим. физика.* 1998. Т. 17. № 10. С. 93.
27. *Гудкова И.Ю., Косилко В.П., Лемперт Д.Б.* // *Физика горения и взрыва.* 2019. Т. 55. № 1. С. 37.
28. *Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н., Долганова Г.П.* // *Хим. физика.* 1998. Т. 17. № 7. С. 87–94.