

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ N-ДИНИТРО- И N-ТРИНИТРОМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИТРОАЗОЛОВ КАК КОМПОНЕНТОВ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

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

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

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

Поступила в редакцию 19.07.2019;
после доработки 19.07.2019;
принята в печать 20.11.2019

Изучены энергетические возможности четырех описанных в литературе N-динитро- и N-тринитрометильных производных нитроазолов в качестве потенциальных компонентов смесевого твердого ракетного топлива. С помощью термодинамических расчетов показано, что часть из рассмотренных соединений обладает не-плохим потенциалом для создания на их основе 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: N-динитрометил, N-тринитрометил, нитроазолы, имидазолы, тетразолы, смесевое твердое ракетное топливо, СТРТ, окислитель, термодинамические расчеты, удельный импульс, эффективный импульс.

DOI: 10.31857/S0207401X20090149

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие резко активизировался поиск новых энергоемких соединений, которые могут использоваться для создания различных энергетических материалов (ЭМ) [1–9]. В большей части таких работ целевыми ЭМ были выбраны взрывчатые вещества (ВВ), в которых используется одно энергоемкое соединение, а его доля приближается к 100%. Принципиально другой тип ЭМ – смесевые твердые ракетные топлива (СТРТ). Кроме высокоэффективного индивидуального энергоемкого соединения в составе СТРТ необходим, как минимум, еще один компонент – полимерное связующее, причем в количестве, достаточном для обеспечения необходимых физико-механических свойств готового отверженного топливного заряда и обеспечения необходимого уровня реологических свойств неотверженной топливной массы. В составах СТРТ используют не менее двух компонентов, а энергетические свойства рецептуры определяются не только характеристиками основного компонента, но и всей рецептуре [10–12]. В результате оптимального подбора компонентов и их соотношения в рецептуре состава СТРТ можно добиться максимально достижимых значений энергетических показателей.

В настоящее время в качестве перспективных компонентов ЭМ активно исследуются N-тринитрометил-азолы [13–27], малоизученные производные N-H гетероциклов. Тринитрометильный

фрагмент, связанный с атомом азота гетероцикла, увеличивает кислородный баланс и вносит положительный вклад в энталпию образования. На примере соединений 3,4- и 3,5-динитро-1-тринитрометил-1Н-пиразолов вклад в энталпию образования при замене фрагмента N-H на N-C(NO₂)₃ определен экспериментально (141.4 и 148.1 кДж/моль) [28]. При совокупности высоких энталпий образования, удовлетворительного кислородного баланса и высокой плотности эти соединения могут представлять интерес в качестве потенциальных компонентов СТРТ. Ранее в рамках этого подкласса соединений в качестве компонентов (окислителей) СТРТ рассматривались только некоторые N-тринитрометильные производные динитропиразолов [25, 28]. В данной работе представлен краткий обзор N-тринитрометильных производных других энергетических азолов, а для некоторых из них с помощью термодинамических расчетов оценена перспектива использования в качестве компонентов СТРТ.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Краткий обзор N-тринитрометильных производных энергетических азолов и выбор объектов изучения

В настоящей работе рассчитаны энергетические характеристики композиций для СТРТ, содержащих в качестве основного компонента

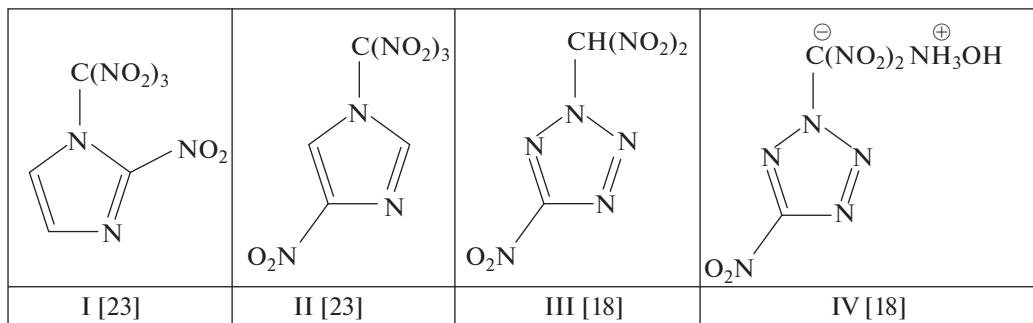


Рис. 1. Структурные формулы соединений I–IV: I – 2-нитро-1-(тринитрометил)-1Н-имидазол; II – 4-нитро-1-(тринитрометил)-1Н-имидазол; III – 2-динитрометил-5-нитротетразол; IV – гидроксиламмониевая соль 2-динитрометил-5-нитротетразола.

соединения (I–IV) [18, 23]. На рис. 1 представлены структурные формулы соединений I–IV, в подписи к рис. 1 – их названия. В табл. 1 приведены свойства соединений I–IV.

В данной работе мы остановились на N-динитрометильных и N-тринитрометильных производных с одним гетероциклом в молекуле. По мере роста числа атомов азота в цикле закономерно должна расти их энергетика, но одновременно с этим должны ухудшаться термическая стабильность и чувствительность к механическим воздействиям. Поэтому мы выбрали крайние примеры, т.е., с одной стороны, наименее энергетически нагруженные N-тринитрометильные производные 2- и 4-нитроимидазолов (I и II), а с другой – высокоэнタルпийные N-динитрометильное производное нитротетразола (III) и его гидроксиламмониевую соль (IV).

Дополнительный интерес к N-тринитрометильным производным азолов был инициирован

выходом в 2018 г. работы [25], в которой синтезировано и предложено в качестве окислителя СТРТ бис-N-тринитрометильное производное тетранитробиразола (V). Благодаря уникальной совокупности свойств соединение V в некоторых составах СТРТ существенно превосходит известные окислители ПХА (NH_4ClO_4) и АДНА ($\text{NH}_4\text{N}_3\text{O}_4$) [25]. Особенно ярко достижение авторов работы [25] выглядит на фоне неудачи при попытке синтеза соединения V в работе [24], причем статья [24] вышла в том же журнале практически одновременно со статьей [25]. Вместо соединения V у авторов работы [24] получилось соединение VI [24] с одной N-тринитрометильной группой. Соединение VI само по себе тоже могло бы рассматриваться в качестве компонента СТРТ, но и без расчетов очевидно, что оно проигрывает соединению V.

Таблица 1. Физико-химические свойства соединений I–IV

Соединение	Брутто-формула	ΔH_f^{oa}		$\rho^b, \text{г}/\text{см}^3$	$N^b, \%$	α^c	$P^d, \text{гПа}$	$D^e, \text{м}/\text{с}$	$IS^f, \text{Дж}$	$FS^g, \text{Н}$	$T_m^h, ^\circ\text{C}$	$T_{dec}^k, ^\circ\text{C}$	Ссылки
		кДж/моль	кДж/кг										
I	$\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_8$	149.8	571.8	1.83	32.1	0.89	34.1	8827	4	42	97	126	[23]
II	$\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_8$	126.1	481.3	1.88	32.1	0.89	36.2	9003	4.5	48	105	119	[23]
III	$\text{C}_2\text{HN}_7\text{O}_6$	311.4	1421.9	1.97	44.8	1.33	38.5	9220	5.0	80	–	109	[18]
IV	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_7$	202.2	802.4	1.87	44.4	1.17	36.9	9150	6.0	18	–	139	[18]

^a Стандартная энталпия образования (расчетная).

^b Плотность (экспериментальная).

^c Процентное содержание азота в соединении.

^d Коэффициент обеспечения молекулы кислородом (для соединения $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_w \alpha = 2w/(4+y)$).

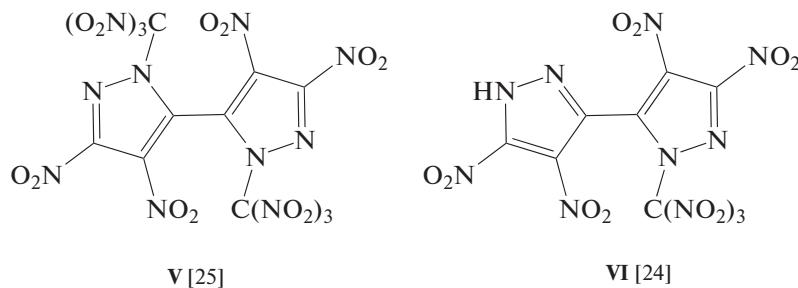
^e Давление детонации (расчетное). ^f Скорость детонации (расчетная).

^g Чувствительность к удару (экспериментальная).

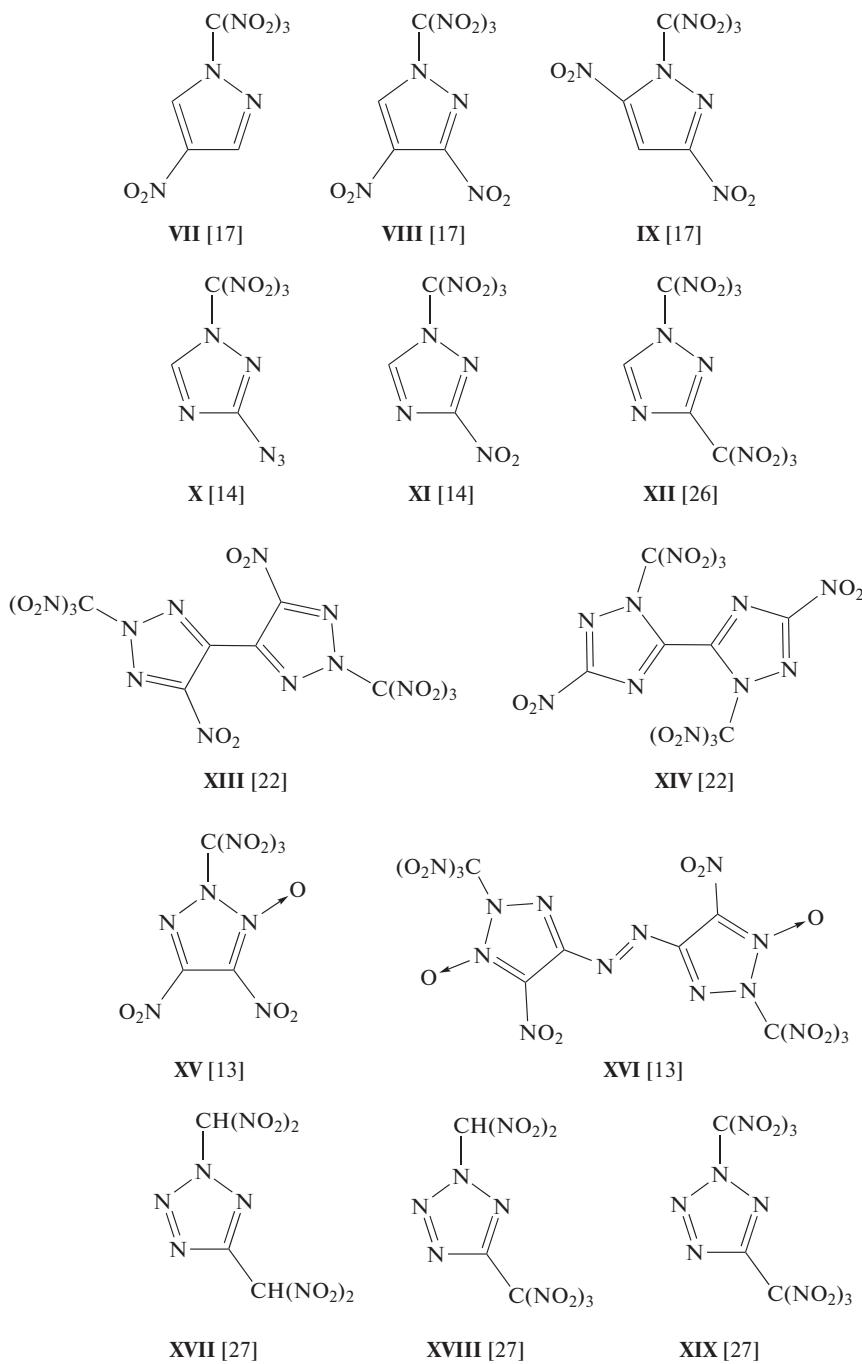
^h Чувствительность к трению (экспериментальная).

ⁱ Температура плавления.

^k Температура разложения.



В литературе известно не так много N-тринитро- и N-динитрометильных производных азолов [13–27]. Структурные формулы большинства из них (помимо I–VI) представлены ниже: нитропиразолы VII–IX; 1,2,4-триазолы X–XII; 1,2,3- и 1,2,4-бис-триазолы XIII и XIV; 1,2,3-триазол-1-оксиды XV и XVI; тетразолы XVII–XIX.



Часть этих соединений имеет слишком низкие температуры плавления, чтобы служить в качестве твердых компонентов СТРТ: **VII** – 37°C [14], **X** – 58–59°C [14], **XII** – 63°C [26, Supporting inf.], **XV** – 38–40°C [22], **XVI** – 68–70°C [22]). Динитропиразолы **VIII** и **IX** уже изучались как компоненты СТРТ [28], хотя их температуры плавления – также на грани допустимого (80 и 81°C [17]). Температура плавления 1,2,4-триазола **XI** несколько более высокая (99–100°C [14]). Высокоэнタルпийные тетразолы **XVII–XIX** с двумя тринитрометильными и/или динитрометильными группами могли бы оказаться лучше всех, но для них выступает ограничение по термической стабильности. Так, самое “нагруженное” кислородом и энергией соединение **XIX** охарактеризовано только спектрами ЯМР; оно было выделено в твердом виде упариванием раствора при комнатной температуре и сразу же разложилось [27]. Битриазолы **XIII** и **XIV**, судя по элементному составу, плотности (1.921 и 1.831 г/см³ при 20°C) и температуре плавления (141 и 138°C), могли бы составить конкуренцию соединению **V**, но для них неизвестна энталпия образования. В ближайшее время планируется измерить их энталпию образования (или рассчитать, если не получится измерить) и с помощью термодинамических расчетов определить возможность их применения в качестве потенциальных компонентов СТРТ.

2. Методика расчетов

В качестве связующего брали одно из двух типовых связующих – обычное углеводородное связующее (УС, C_{72.15}H_{119.21}O_{0.68}; стандартная энталпия образования ΔH_f[°] = –393 кДж/кг; плотность ρ = 0.92 г/см³ [29]) и активное связующее (АС, C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}; стандартная энталпия образования ΔH_f[°] = –757 кДж/кг; ρ = 1.49 г/см³ [29]).

В данной работе изучали энергетические характеристики не только бинарных композиций СТРТ (связующее и одно из исследуемых соединений **I–IV**), но и более сложные составы, содержащие дополнительно: алюминий (Al) как металлическое горючее (энергетический компонент, ρ = 2.7 г/см³) и/или аммониевую соль динитразовой кислоты (АДНА) (NH₄N₃O₄, ΔH_f[°] = –1129 кДж/кг; ρ = 1.82 г/см³; α = 2) [11] как дополнительный окислитель. Рассматривались также композиции без металла с перхлоратом аммония (ПХА), (NH₄ClO₄, ΔH_f[°] = –2495 кДж/кг; ρ = 1.95 г/см³; α = 2) и октогеном (НМХ) (ΔH_f[°] = 295 кДж/кг; ρ = 1.9 г/см³; α = 0.67) – одними из самых эффективных окислителей СТРТ среди доступных соединений. Следует отметить, что из-за качественной разницы в коэффициенте обеспечения кислородом

в α (2.00 против 0.667) АДНА в бинарных рецептурах лучше компонуется с УС, а НМХ – с АС [26].

Расчеты значений 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) вели с помощью программы расчета высокотемпературных химических равновесий ТЕРРА [30]. Анализ эффективности исследуемых компонентов проводили по алгоритму, описанному в работах [31, 32]. Для сравнения баллистической эффективности композиций, имеющих разные плотности, при их использовании в двигателях с различными объемно-массовыми характеристиками использовали так называемые приведенные эффективные импульсы I_{ef}(n) на разных ступенях ракетных систем (n – номер ступени) [33].

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

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

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

Эти значения характеризуют баллистическую эффективность топлива на соответствующих ступенях ракетных систем.

Составы, содержащие алюминий, имеют потери в реальном значении I_{sp} из-за образования конденсированной фазы в продуктах сгорания, а величина этих потерь оценивается в 0.22% от значения I_{sp} на каждый 1% алюминия [29]. Поэтому, для сравнения эффективности составов с разным содержанием алюминия, используют значения эффективных импульсов с учетом этих потерь. I_{ef}^{*}(n) оценивают по формуле I_{ef}^{*}(n) = I_{ef}(n) – 0.0022I_{sp}[Al], где [Al] – процентное содержание алюминия в композиции.

Для обеспечения удовлетворительных физико-механических характеристик СТРТ и реологических свойств неотверженной топливной массы, составы должны содержать достаточное количество полимерного связующего. Удовлетворительные показатели обычно достигаются при объемном содержании связующего не ниже 18–19 об. %. Для корректного сравнения все рассматриваемые в настоящей работе составы СТРТ имеют примерно одинаковую объемную долю связующего, равную 18.0–18.2 об. %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

Как уже отмечалось выше, энергетические свойства СТРТ определяются не только характеристиками основного компонента, но и всей рецептурой. Цель настоящей работы – изучение возможности применения соединений **I–IV** для создания композиций СТРТ. Из них в качестве

Таблица 2. Состав и энергетические характеристики бинарных композиций СТРТ на основе соединений I–II с активным связующим (АС) и на основе соединений I–IV с углеродным связующим (УС) при объемном содержании связующего около 18%

Соединение	Доля соединения в СТРТ, %	Связующее			ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с
		тип	мас.%	об.%				
I	84.8	АС	15.2	18.0	1.769	3506	253.1	254.8
II	85.15	АС	14.85	18.0	1.810	3491	252.1	254.8
HMX	85	АС	15	18.2	1.810	3176	251.1	253.8
I	90.05	УС	9.95	18.0	1.666	3145	242.8	241.9
II	90.3	УС	9.7	18.0	1.707	3134	241.6	241.8
III	90.7	УС	9.3	18.0	1.781	3500	257.0	259.0
IV	90.25	УС	9.75	18.0	1.699	3216	252.4	252.4
V	91	УС	9.0	18.0	1.820	3600	256.6	259.6
АДНА	90.0	УС	10	18.0	1.658	3119	250.9	249.8

окислителей СТРТ наибольший интерес представляет соединение III, так как у него достаточно высокие значения энталпии образования ($\Delta H_f^\circ = 1421.9$ кДж/кг), плотности ($\rho = 1.97$ г/см³) и коэффициента обеспечения молекулы кислородом ($\alpha = 1.33$). Соединения I и II имеют невысокое значение коэффициента α (0.89), поэтому их лучше компоновать с АС. У соединений III и IV более высокие показатели α (1.33 и 1.17). Их можно компоновать как с АС, так и с УС [34]. Параметры оптимизированных составов представлены в табл. 2. Там же для сравнения приведены параметры двух образцовых бинарных составов – “октоген (HMX) + АС” и “АДНА + УС”, а также состав “V + УС” [25].

Из данных табл. 2 видно, что по величине I_{sp} в бинарных составах с АС соединения I и II лучше октогена на 2 и 1 с соответственно. Соединения I и II с УС не показали хороших результатов, а вот III и IV с УС превосходят АДНА на 6.1 и 1.5 с соответственно. УС, как правило, лучше совместимо с окислителями по сравнению с АС. В бинарных составах лучший результат демонстрирует соединение III, что неудивительно для соединения с коэффициентом $\alpha = 1.33$. Соединение III и по значению эффективного импульса $I_{ef}(3)$ превосходит не только состав “АДНА + УС”, но и “HMX + АС” (на 9.2 и 5.2 с соответственно). Состав “90.7% III + 9.3% УС” с $I_{ef}(3) = 259.0$ с – лучший из бинарных составов на базе соединений I–IV. Он немного (на 0.6 с) уступает составу “91% V + 9% УС”, но температура в камере сгорания у него на 100К ниже ($T_c = 3500$ и 3600 К). Соединение IV уступает соединению III по значениям I_{sp} и $I_{ef}(3)$, что можно объяснить более низкими значениями параметров ($\Delta H_f^\circ = 802.4$ кДж/кг; $\rho = 1.87$ г/см³; $\alpha = 1.17$).

2. Композиции СТРТ: “исследуемое соединение + АС + Al” и “исследуемое соединение + УС + Al”

Можно ожидать, что добавка алюминия в композицию “окислитель + АС” и “окислитель + УС” может повысить значения удельного импульса. Изучена зависимость эффективного импульса на третьей ступени с учетом двухфазных потерь $I_{ef}^*(3)$ от количества Al в композициях на основе соединений I–IV. Соединения I и II имеют значение коэффициента $\alpha = 0.89$. Как и для бинарных рецептур, это означает, что их можно компоновать не только с АС или УС, но и в более сложных композициях – со смесью АС и УС [34]. Параметры оптимизированных составов сведены в табл. 3; для сравнения в ней приведены также значения для бинарных составов без металла и для эталонных составов с HMX и АДНА [35].

В композиции “I + АС” без Al эффективные импульсы $I_{ef}(3)$ и $I_{ef}^*(3)$ составляют 254.8 с (для составов без металла значения $I_{ef}(3)$ и $I_{ef}^*(3)$ совпадают). Добавление 1% алюминия в композицию “I + АС” не меняет значения импульса $I_{ef}(3)$. Максимальное значение $I_{ef}(3) = 261.0$ с достигается при 16% Al, но двухфазные потери этот выигрыш превращают в проигрыш, при этом температура горения резко возрастает ($T_c = 4064$ К). Аналогичная картина наблюдается при добавлении алюминия в композицию “II + АС”. Другими словами, алюминий не нужен. Еще сильнее это проявляется в композициях соединений III и IV с АС.

А вот оптимизированный состав с соединением III “84.85% III + 9.15% УС + 6% Al” с показателем $I_{ef}^*(3) = 259.8$ на 6 с превосходит эталонный состав “78.4% АДНА + 9.6% УС + 12% Al”. Этот состав с соединением III хоть и немного (на 0.4 с), но превосходит оптимизированный состав с со-

Таблица 3. Состав и энергетические характеристики оптимизированных композиций СТРТ на основе соединений I–II: “исследуемое соединение + АС + Al” и на основе соединений I–IV “исследуемое соединение + УС + Al” при объемном содержании АС около 18%

Соединение	Доля соединения в СТРТ, %	АС,		Al, %	ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с	$I_{ef}^*(3)$, с
		мас.%	об.%						
I	83.9	1	18.0	1	1.775	3541	253.5	255.3	254.8
I	69.6	14.4	18.0	16	1.865	4064	256.9	261.0	252.0
II	84.2	14.8	18.0	1	1.815	3527	252.5	253.3	254.8
II	70.85	14.15	18.0	15	1.896	4038	256.1	261.1	252.6
HMX	85.2	14.8	18.0	0	1.811	3177	251.1	253.9	253.9
УС									
		мас.%	об.%						
I	80.85	9.65	18.0	9.5	1.719	3396	253.5	254.0	248.7
I	81.35	9.65	18.0	9	1.716	3406	253.4	253.8	248.8
II	81.07	9.43	18.0	9.95	1.758	3404	252.7	254.1	248.8
III	84.85	9.15	18.0	6	1.810	3695	260.4	263.2	259.8
III	79.00	9	18.0	12	1.841	3799	262.1	265.6	258.7
IV	77.17	9.33	18.0	13.5	1.773	3564	262.2	264.1	256.3
IV	79.61	9.39	18.0	11	1.759	3542	261.6	263.1	256.8
V	88.00	9	18.0	3	1.833	3700	257.8	261.1	259.4
АДНА	90.00	10	18.0	0	1.658	3019	250.9	249.8	249.8
АДНА	78.40	9.6	18.0	12	1.725	3407	260.0	260.6	253.8

единением V [25] “88% V + 9% УС + 3% Al”. Составы с соединениями III и V имеют довольно высокие показатели T_c , особенно по сравнению с эталонным составом на базе АДНА (3695 и 3700 К против 3407 К), но это – в пределах допустимого. У соединения IV максимальное значение $I_{ef}^*(3) = 256.8$ с, что лучше на 3 с, чем у состава с АДНА.

Таким образом, можно сделать вывод, что композиции с алюминием и УС в качестве связующего на основе окислителей III и IV представляют интерес для создания СТРТ. Эти результаты представлены на рис. 2, где показана зависимость эффективного импульса $I_{ef}^*(3)$ от количества Al в композициях на основе соединений I и II с АС и УС, а также на основе соединений III и IV с УС при объемном содержании связующего около 18%.

3. Композиции СТРТ: “исследуемое соединение + АС + АДНА + Al” и “исследуемое соединение + УС + АДНА + Al”

Все исследуемые соединения I–IV имеют довольно высокое значение коэффициента α (0.89–1.33), поэтому составы с ними по предварительным оценкам могут не нуждаться в дополнительном окислителе. Тем не менее, было решено попробовать частично заменить исследуемые окислители на аммониевую соль динитразовой кислоты (АДНА) с

еще большим значением коэффициента обеспечения молекулы кислородом ($\alpha = 2$) с добавкой дополнительно Al в некоторые из композиций.

Добавление АДНА в композиции на основе соединений I и II не увеличило энергетические потенциалы составов. У оптимизированного состава на основе соединения II значение $I_{ef}^*(3)$ только на 0.1 с больше, чем у эталонного состава с АДНА “78.4% АДНА + 9.6% УС + 12% Al”. Для состава “65.65% III + 9.35% АС + 20% АДНА + 5% Al” получили значение импульса $I_{ef}^*(3) = 258.0$ с, что на 4.2 с больше, чем у эталонного состава (табл. 4). Оптимизированный состав на основе соединения IV “39.5% IV + 9.5% УС + 40% АДНА + 11% Al” показал неплохой результат $I_{ef}^*(3) = 255.3$ с, что на 1.5 с больше, чем у эталонного состава АДНА (табл. 4).

4. Композиции СТРТ: “исследуемое соединение + АС + УС + Al”

В этом подразделе рассмотрены четырехкомпонентные композиции СТРТ, в состав которых, кроме основного компонента, входят оба связующих и алюминий. С точки зрения энергетики именно такие композиции оптимальны для соединений I и II, у которых коэффициент $\alpha = 0.89$

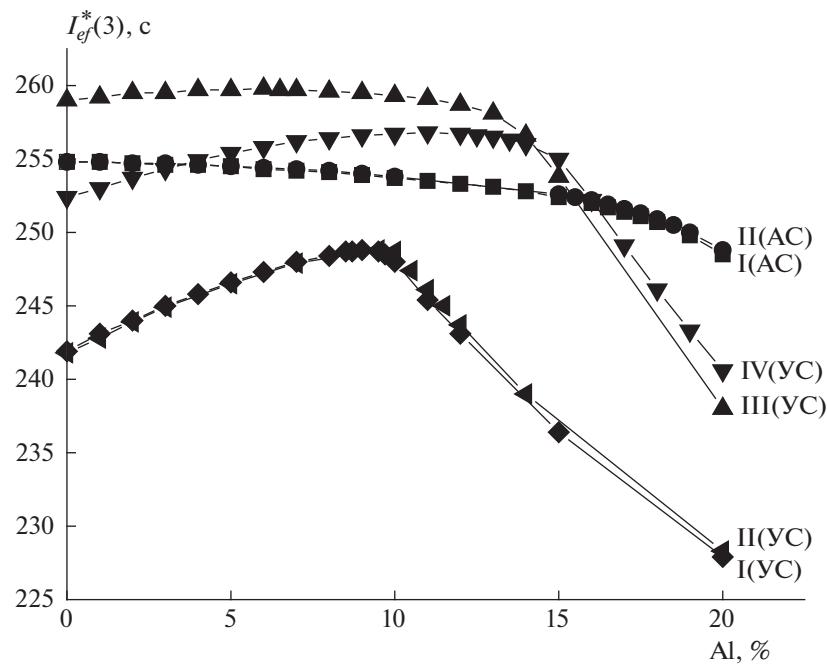


Рис. 2 Зависимость величины эффективного импульса $I_{ef}^*(3)$ от количества Al в композициях на основе соединений I–II с АС и УС и на основе соединений I–IV с УС при объемном содержании связующего около 18%.

[34]. Для таких композиций сравнение результатов нужно проводить по величине эффективного импульса $I_{ef}^*(3)$, так как необходимо учитывать влияние двухфазных потерь, о чем уже было сказано в подразделе “Методика расчетов”. Эти композиции СТРТ корректно сравнивать с составом

“78.4% АДНА + 9.6% УС + 12% Al”, у которого при $T_c = 3407$ К, 18.0 об.% УС достигается уровень $I_{ef}^*(3) = 253.8$ с. Параметры оптимизированных составов сведены в табл. 5. В такой четырехкомпонентной композиции для соединения I оптимальный результат ($I_{ef}^*(3) = 255.1$ с) достигается

Таблица 4. Состав и энергетические характеристики оптимизированных композиций СТРТ на основе соединений I и II: “исследуемое соединение + АС + АДНА + Al” и на основе соединений I–IV: “исследуемое соединение + УС + АДНА + Al” при объемном содержании связующего около 18%

Соединение	Доля соединения в СТРТ, %	АС,		АДНА, %	Al, %	ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с	$I_{ef}^*(3)$, с
		мас.%	об.%							
I	83.8	15.2	18.0	1	0	1.769	3500	253.1	254.8	254.8
I	40.05	14.95	18.0	40	5	1.794	3456	252.5	254.9	252.1
I	27.7	14.3	18.0	40	18	1.873	3940	255.9	260.2	250.1
II	84.2	14.8	18.0	1	0	1.809	3486	252.0	254.8	254.8
II	65.3	14.7	18.0	15	5	1.858	3596	253.5	256.7	253.9
II	55.8	14.2	18.0	15	15	1.886	3968	255.9	260.5	252.1
УС										
		мас.%	об.%							
I	20.05	9.95	18.0	70	0	1.660	3062	249.6	248.6	248.6
I	38.45	9.55	18.0	40	12	1.730	3481	258.2	258.9	252.1
I	32.6	9.4	18.0	40	18	1.764	3573	259.9	261.5	251.2
II	30.1	9.9	18.0	60	0	1.674	3071	248.4	247.7	247.7
II	37.55	9.45	18.0	40	13	1.753	3502	258.2	259.5	252.2
II	31.75	9.25	18.0	40	19	1.787	3573	259.5	261.7	250.8
III	89.7	9.3	18.0	1	0	1.780	3494	256.9	258.9	258.9
IV	39.5	9.6	18.0	40	11	1.739	3465	260.6	261.6	255.3

Таблица 5. Состав и энергетические характеристики оптимизированных композиций СТРТ на основе соединений I и II: “исследуемое соединение + АС + УС + Аl” при объемном содержании связующего около 18%

Соединение	Доля соединения в СТРТ, %	АС, мас.%	УС, мас.%	АС + УС, об. %	Аl, %	ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с	$I_{ef}^*(3)$, с
I	85.8	12.3	1.9	18.0	0	1.748	3498	253.6	254.8	254.8
I	83.5	13.5	1	18.0	2	1.769	3558	254.4	256.2	255.1
I	71.1	12.9	1	18.0	15	1.847	4015	258.0	261.6	253.1
II	85.7	13.3	1	18.0	0	1.799	3489	252.5	254.9	254.9
II	75.92	13.53	0.55	18.0	10	1.860	3873	255.8	259.8	253.1
II	70.16	13.29	0.55	18.0	16	1.895	4035	256.5	261.4	252.3

для рецептуры “83.5% I + 13.5% АС + 1% УС + 2% Аl” (при этом $T_c = 3558$ К). Это на 1.3 с лучше, чем для состава “78.4% АДНА + 9.6% УС + 12% Аl”. Для соединения II оптимизированный состав “75.92% II + 13.53% АС + 0.55% УС + 10% Аl” обеспечивает показатели $I_{ef}^*(3) = 253.1$ с, $T_c = 3873$ К. Этот результат немного хуже (на 0.7 с), чем у эталонного состава “78.4% АДНА + 9.6% УС + 12% Аl”.

5. Композиции СТРТ: “исследуемое соединение + АС + ПХА” для соединений I и II и “исследуемое соединение + АС или УС + ПХА” для соединений I–IV

Проведены исследования энергетических характеристик рецептур, содержащих в качестве дополнительного окислителя перхлорат аммония (ПХА). Композиции сравнивали с составом на основе октогена аналогично тому, как исследовались окислители DAzFNF или DNFNF в работе [35]. На рис. 3–6 приведены зависимости, построенные согласно полученным расчетным данным, которые позволяют сравнить энергетические возможности составов на основе соединений I–IV с ПХА и АС и аналогичных составов с октогеном (HMX) – одним из самых эффективных среди доступных окислителей СТРТ.

На рис. 3–6 приведены зависимости, построенные согласно полученным расчетным данным, которые позволяют сравнить энергетические возможности составов на основе соединений I–IV с ПХА и АС и аналогичных составов с октогеном (HMX) – одним из самых эффективных среди доступных окислителей СТРТ.

Из рис. 3 видно, что в составах “I или II + АС” дополнительный окислитель ПХА только вредит. Бинарные составы “I или II + АС” имеют практически одинаковые показатели $I_{ef}(3)$ с оптимизированным составом “HMX + ПХА + АС” (254.8 с). Однако температуры в камере сгорания для соединений I и II (3506 и 3491 К) значительно превышают этот показатель для состава с октогеном (3231 К) (рис. 4), но они не превышают допустимый уровень по температуре (3700–3800 К) [36].

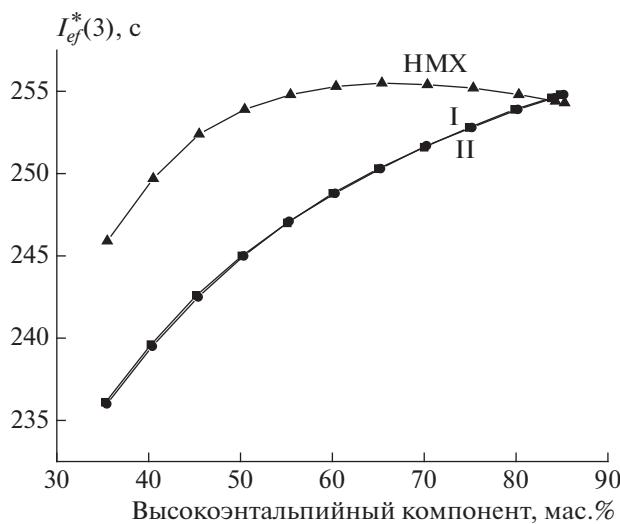


Рис. 3. Зависимость величины эффективного импульса $I_{ef}(3)$ композиций “18 об.% АС + высоконитротольпийный наполнитель + ПХА до 100%” и “HMX + АС + ПХА” от содержания соединений I, II или октогена (HMX).

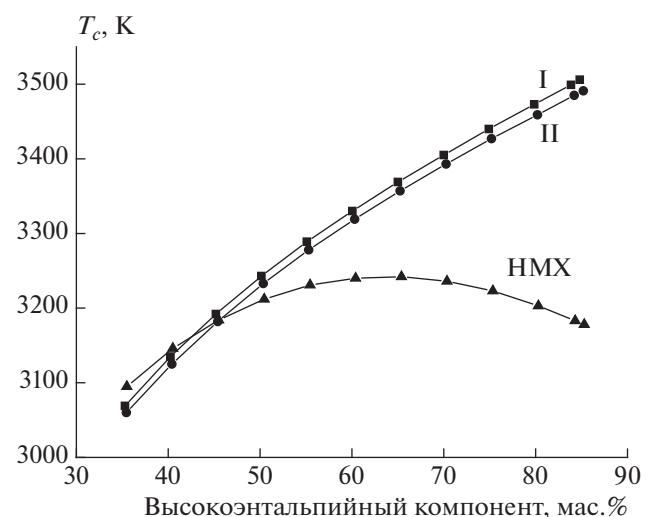


Рис. 4. Зависимость температуры в камере сгорания T_c композиций “18 об.% АС + высоконитротольпийный наполнитель + ПХА” от содержания соединений I, II или октогена (HMX).

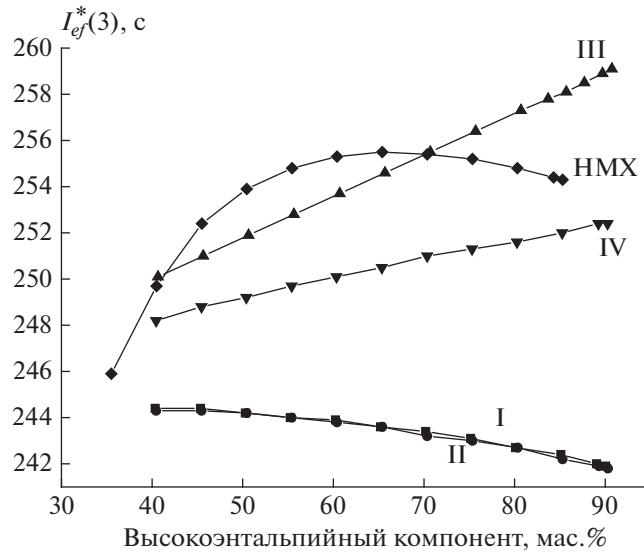


Рис. 5. Зависимость величины эффективного импульса $I_{ef}(3)$ композиций "18 об. % УС + высокоэнталпийный наполнитель + ПХА до 100%" и "HMX + AC + ПХА" от содержания соединений I–IV или октогена (HMX).

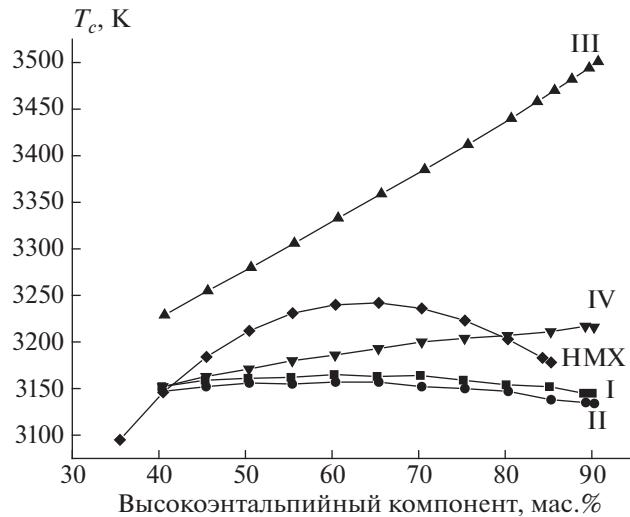


Рис. 6. Зависимость температуры в камере сгорания T_c композиций "18 об. % УС + высокоэнталпийный наполнитель + ПХА" и "HMX + AC + ПХА" от содержания соединений I–IV или октогена (HMX).

Из рис. 5 видно, что в составах "III или IV + УС" дополнительный окислитель ПХА не нужен, по мере снижения его доли вплоть до нуля показатель $I_{ef}(3)$ monotonно растет. Бинарные состав "III + AC" по показателю $I_{ef}(3)$ существенно превышает оптимизированный состав "HMX + ПХА + AC" (254.8 с). Однако температуры в камере сгорания для I и II (3506 и 3491 К) значительно превышают этот показатель для состава с октогеном (3231 К) (рис. 4). На рис. 5 показано, что для композиции с УС значения $I_{ef}(3)$ для соединения III превышают значения $I_{ef}(3)$ для состава "HMX + ПХА + AC" для всех рассматриваемых соста-

вов, тогда как энергетические потенциалы I и II с УС заметно проигрывают составу с октогеном. Для композиций, где существуют ограничения на содержание органического взрывчатого вещества (ВВ), имеют преимущество те соединения, с которыми можно получить высокие импульсы при относительно небольшом их содержании в составе СТРТ [35]. Анализ полученных данных показал, что соединения I–IV в композициях с ПХА не имеют заметных преимуществ перед октогеном, так как по значениям I_{sp} и $I_{ef}(3)$ они не опережают октоген для рассматриваемых составов (30–90% высокоэнталпийного компонента). Однако соединения III

и **IV** с долей в составе СТРТ 50–70% могут конкурировать с составом “HMX + ПХА + АС”.

Полученные данные позволяют сказать, что соединения **III** и **IV** могли бы быть перспективными окислителями для рецептур СТРТ. Однако они термически гораздо менее стабильны и более чувствительны к механическим воздействиям по сравнению с октогеном. Поэтому практическое применение соединений **III** и **IV** в качестве компонентов СТРТ выглядит весьма проблематичным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что некоторые N-тринитрометильные производные нитроазолов, содержащие тринитрометильную группу, могут рассматриваться как перспективные компоненты смесевых твердых ракетных топлив. Такие их характеристики, как высокие значения стандартной энталпии образования, коэффициент обеспечения молекулы кислородом, плотности при содержании полимерного связующего в составе рецептуры не ниже 18 об. %, могут обеспечить для композиций довольно высокие значения эффективных импульсов $I_{ef}(3)$ и $I_{ef}^*(3)$ (до 261.6 и 255.1 с соответственно), опережающих по энергетическим характеристикам эталонные составы на основе АДНА и октогена HMX. А некоторые из рассмотренных соединений в композициях с ПХА могут конкурировать с октогеном, когда присутствуют в СТРТ в количестве 50–70%.

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. *Larin A.A., Muravyev N.V., Pivkina A.N. et al.* // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 16. P. 4225; <https://doi.org/10.1002/chem.201806378>
2. *Xiong H., Cheng G., Zhang Z., Yang H.* // New J. Chem. 2019. V. 43. № 20. P. 7784; <https://doi.org/10.1039/C9NJ00955H>
3. *He C., Gao H., Imler G.H., Parrish D.A., Shreeve J.M.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 20. P. 9391; <https://doi.org/10.1039/C8TA02274G>
4. *Зюзин И.Н.* // Журн. орган. химии. 2015. Т. 51. № 2. С. 187.
5. *Зюзин И.Н., Супоницкий К.Ю., Далингер И.Л.* // Химия гетероцикл. соединений. 2017. Т. 53. № 6–7. С. 702.
6. *Koch E.C.* // Propellants. Explos. Pyrotech. 2016. V. 41. № 3. P. 526; <https://doi.org/10.1002/anie.201600068>
7. *Wei H., He C., Zhang J., Shreeve J.M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V 54. № 32. P. 9367; <https://doi.org/10.1002/anie.201503532>
8. *Tang Y., Gao H., Mitchell L.A., Parrish D.A., Shreeve J.M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 9. P. 3200; <https://doi.org/10.1002/anie.201600068>
9. *Нечипоренко Г.Н., Лемперт Д.Б., Согласнова С.И.* // Хим. физика. 2005. Т. 77. № 3. С. 69.
10. *Lempert D.B.* // Chin. J. Explos. Propel. 2015. V. 38. № 4. P. 1.
11. *Lempert D., Nechiporenko G., Manelis G.* // Cent. Eur. J. Energ. Mater. 2006. V. 3. № 4. P. 73.
12. *Хисамутдинов Г.К., Королев В.Л., Кондюков И.З. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1993. Т. 42. № 9. С. 1623.
13. *Годовикова Т.И., Возчикова С.А., Игнатьева Е.Л., Хмельницкий Л.И., Корсунский Б.Л.* // Химия гетероцикл. соединений. 2003. Т. 39. № 4. С. 548.
14. *Кофман Т.П., Карцева Г.Ю., Глазкова Е.Ю., Краснов К.Н.* // Журн. орган. химии. 2005. Т. 41. № 5. С. 767.
15. *Степанов Р.С., Круглякова Л.А., Астахов А.М.* // ЖХХ. 2007. Т. 77. № 11. С. 1881.
16. *Semenov V.V., Shevelev S.A.* // Mendeleev Commun. 2010. V. 20. № 6. P. 332; <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2010.11.010>
17. *Dalinger I.L., Vatsadze I.A., Shkineva T.K. et al.* // Chem. Asian J. 2015. V. 10. № 9. P. 1987; <https://doi.org/10.1002/asia.201500533>
18. *Zhao X.X., Li S.H., Wang Y. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. № 15. P. 5495; <https://doi.org/10.1039/C6TA01501H>
19. *Dalinger I.L., Suponitsky K.Yu., Pivkina A.N., Sheremetev A.B.* // Propellants Explos. Pyrotech. 2016. V. 41. № 5. P. 789; <https://doi.org/10.1002/prep.201600050>
20. *Dalinger I.L., Kormanov A.V., Suponitsky K.Yu., Muryayev N.V., Sheremetev A.B.* // Chem. Asian J. 2018. V. 13. № 9. P. 1165; <https://doi.org/10.1002/asia.201800214>
21. *Liu T., Qi X., Wang K. et al.* // New J. Chem. 2017. V. 41. № 17. P. 9070; <https://doi.org/10.1039/C7NJ01917C>
22. *Семенов В.В., Шевелев С.А., Брускин А.Б., Шахнес А.Х., Кузьмин В.С.* // Химия гетероцикл. соединений. 2017. Т. 53. № 6–7. С. 728.
23. *Yin X., Li J., Zhang G. et al.* // Chem Plus Chem. 2018. V 54. № 8. P. 787; <https://doi.org/10.1002/cplu.201800305>
24. *Tang Y., He C., Imler G.H., Parrish D.A., Shreeve J.M.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 12. P. 5136; <https://doi.org/10.1039/C7TA11172J>
25. *Dalinger I.L., Suponitsky K.Yu., Shkineva T.K., Lempert D.B., Sheremetev A.B.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 30. P. 14780; <https://doi.org/10.1039/C8TA05179H>

26. *Zhao G., Kumar D., Ping Yin et al.* // Org. Lett. 2019. V. 21. № 4. P. 1073; <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b04114>
27. *Yu Q., Imler G.H., Parrish D.A., Shreeve J.M.* // Ibid. № 12. P. 4684; <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b01565>
28. *Казаков А.И., Далингер И.Л., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б., Плишкин Н.А., Шереметев А.Б.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 12. С. 2783.
29. *Нечипоренко Г.Н., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 10. С. 93.
30. *Трусов Б.Г.* // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. СПб.: НИИ Химии СПбГУ, 2002. С. 483.
31. *Лемперт Д.Б., Шереметев А.Б.* // Химия гетероциклических соединений. 2016. Т. 52. № 12. С. 1070.
32. *Алдошин С.М., Лемперт Д.Б., Гончаров Т.К. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 2018.
33. *Павловец Г., Цуцран В.* Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. М.: Воениздат МО РФ, 2009.
34. *Дорофеенко Е.М., Согласнова С.И., Нечипоренко Г.Н., Лемперт Д.Б.* // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54. № 6. С. 78; <https://doi.org/10.15372/FGV20180609>
35. *Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Санников В.С., Набатова А.В., Дацко Д.В., и др.* // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 2. С. 29; <https://doi.org/10.15372/FGV20190203>
36. *Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>