## ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 547.556.3:547.796.1

# ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ 5,5'-АЗОТЕТРАЗОЛ-1,1'-ДИОЛА И ЕГО ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ КАК КОМПОНЕНТОВ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

© 2022 г. И. Ю. Гудкова<sup>1</sup>, И. Н. Зюзин<sup>1\*</sup>, Д. Б. Лемперт<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\**E-mail: zyuzin@icp.ac.ru* Поступила в редакцию 15.12.2020; после доработки 24.12.2020; принята в печать 20.01.2021

В качестве потенциальных компонентов ракетных топлив были рассмотрены дигидроксиламмониевая и дигидразониевая соли 5,5'-азотетразол-1,1'-диола и дигидроксиламмониевая соль 5,5'-бистетразол-1,1'-диола (ТКХ-50). Проведенные в настоящем исследовании термодинамические расчеты показали, что часть описанных соединений обладает неплохим потенциалом для создания на их основе твердых ракетных топлив с повышенными энергетическими характеристиками. Установлены количественные зависимости энергетических параметров топлива от свойств изучаемого соединения — основного наполнителя, доли алюминия в композиции, типа связующего и содержания последнего.

*Ключевые слова:* 5,5'-азотетразол-1,1-диол, дигидроксиламмониевая соль 5,5'-бистетразол-1,1'-диола, ТКХ-50, смесевое твердое ракетное топливо, СТРТ, окислитель, удельный импульс, эффективный импульс.

DOI: 10.31857/S0207401X2201006X

#### введение

В продолжение наших исследований по поиску потенциальных компонентов смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) в ряду известных энергоемких соединений [1-6] были рассмотрены 5.5'-азотетразол-1.1'-диол (I) вместе с его дигидроксиламмониевой (II) и дигидразониевой (III) солями [7]. Одним из эффективных приемов повышения энергетики при конструировании новых энергоемких соединений служит использование азогруппы (-N=N-) в качестве мостика между гетероциклами [1, 4, 7–11]. С другой стороны, производные 1-окситетразолов – одни из наиболее энергонасыщенных гетероциклов [7, 12-18]. Хотя отдельные примеры 1-окситетразолов известны довольно давно [12, 13], особый интерес к этому классу гетероциклов был простимулирован получением на базе ранее синтезированного 5,5'бистетразол-1,1'-диола [13] его дигидроксиламмониевой соли (ТКХ-50) — малочувствительного взрывчатого вещества (чувствительность к удару – 20 Дж) с отличной расчетной скоростью детонации (9698 м/с) [8].

Целью настоящей работы было изучение возможности применения соединений I—III и ТКХ-50 для создания композиций СТРТ и термодинамическое обоснование данной задачи. В рамках этой цели отдельный интерес представляет сравнение дигидроксиламмониевых солей II и TKX-50 между собой, другими словами — оценка эффективности введения группы —N=N— в молекулу TKX-50.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДИКА РАСЧЕТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Создание СТРТ представляет собой сложную многофункциональную задачу, так как создаваемые составы должны не только обладать высокими энергетическими характеристиками, но и удовлетворять многим требованиям – таким, например, как химическая и термическая стабильность, приемлемая чувствительность и др. Энергетические свойства СТРТ определяются не только характеристиками основного компонента, но и всей рецептуры. В результате удачного подбора компонентов и их соотношения в составе СТРТ можно добиться максимально достижимой величины удельного импульса *I*<sub>sp</sub> для имеющегося набора рассматриваемых компонентов. Однако в публикациях о новых энергоемких соединениях авторы, если и приводят величину удельного импульса СТРТ, то только для соединения в индивидуальном состоянии (за редкими исключениями). Эта величина ничего не говорит о потенциальных возможностях обсуждаемого компонента, потому что, как уже упоминалось выше, композиция СТРТ не может состоять из единственного компонента. Более того, оценка энергетического потенциала только по величине удельного импульса индивидуального компонента приведет к совершенно неверной оценке его потенциала, что было подробно разобрано в работе [19].

В настоящей работе оценены энергетические характеристики композиций СТРТ, содержащих в качестве основного компонента соединения I-III и ТКХ-50, а в качестве связующего – типовое активное связующее (AC, C<sub>18.96</sub>H<sub>34.64</sub>N<sub>19.16</sub>O<sub>29.32</sub>; стандартная энтальпия образования  $\Delta H_f^\circ = -757 \, \text{кДж/кг; } \rho =$  $= 1.49 \, \text{г/см}^3$ ) [20]. Кроме таких бинарных композиций рассмотрены более сложные составы, содержащие алюминий как энергетический компонент. Поскольку все исследуемые наполнители (I-III, ТКХ-50) содержат мало кислорода (α не выше 0.5) дополнительно изучены трехкомпонентные составы с добавкой одного из окислителей с высокой величиной α, а именно перхлората аммония (ПХА, NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>;  $\Delta H_f^{\circ} = -2495$  кДж/кг;  $\rho = 1.95$  г/см<sup>3</sup>;  $\alpha = 2.25$ ) или аммониевой соли динитразовой кислоты (АДНА, NH<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\Delta H_f^{\circ} = -1129 \text{ кДж/кг};$  $\rho = 1.82 \text{ г/см}^3; \alpha = 2.0 [20]). В качестве эталонных$ составов сравнения были выбраны бинарные СТРТ на основе октогена (HMX,  $\Delta H_f^{\circ} = 295 \text{ кДж/кг}; \rho = 1.9 \text{ г/см}^3; \alpha = 0.67) - одного из самых эффек$ тивных наполнителей СТРТ среди доступных соединений.

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 TEPPA [21]. Анализ эффективности исследуемых компонентов проводили по алгоритму, описанному ранее в работах [22, 23]. 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) [24].

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

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

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

где  $\rho$  – плотность состава СТРТ в г/см<sup>3</sup>. Эти величины характеризуют баллистическую эффективность топлива на соответствующих ступенях ракетных систем.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 41 № 1 2022

Поскольку составы, содержащие алюминий, имеют потери в реальном значении I<sub>sp</sub> из-за образования конденсированной фазы в продуктах сгорания, а величина этих потерь оценивается в 0.22% от значения І<sub>sp</sub> на каждый 1% алюминия [20], то такие композиции сравнивали по значениям эффективных импульсов с учетом этих потерь:  $I_{ef}^*(n) = I_{ef}(n) - I_{sp}[Al]0.0022$ , где [Al] – процентное содержание алюминия в композиции. Очевидно, что для составов без металлического горючего показатели  $I_{ef}^*(n)$  и  $I_{ef}(n)$  совпадают. В данном исследовании нас интересует только величина эффективного импульса с учетом двухфазных потерь,  $I_{ef}^{*}(3)$ , так как на нижних ступенях, где масса топлива в 4-10 раз выше, чем на третьей, чрезвычайно важны стоимость компонентов и их чувствительность, поэтому соединения **I–III** и им подобные никак не могут быть реально использованы на нижних ступенях.

Для обеспечения удовлетворительных физико-механических характеристик СТРТ и реологических свойств неотвержденной топливной массы составы должны содержать достаточное количество полимерного связующего. Обычно это достигается при объемном содержании связующего не ниже 18–19 об.%. На этот параметр было обращено особое внимание. Для корректного сравнения все рассматриваемые в настоящей работе составы СТРТ специально "подогнаны" под примерно одинаковую объемную долю связующего (18.0 ± 0.1 об.%). Более подробно методика расчетов представлена в работах [1–3].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 даны структурные формулы и названия рассматриваемых соединений.

В табл. 1 приведены литературные данные, характеризующие соединения **I–III** и TKX-50.

У соединения I очень высокие показатели  $\Delta H_f^{\circ} =$ = 4461 кДж/кг и  $\rho = 1.9$  г/см<sup>3</sup>. При таких характеристиках можно ожидать. что композиции с его участием будут иметь хорошие показатели. И действительно, бинарная композиция "85.35% I + + 14.65% АС" имеет высокий эффективный импульс на третьей ступени  $I_{ef}(3) = 267.8$  с при вполне приемлемой  $T_c = 3620$  К (табл. 2). Так как у соединения I высокая энтальпия образования, можно было предположить, что композиции на его основе не нуждаются в дополнительных окислителях. хотя у соединения I величина α для окислителя относительно мала (0.4). Это предположение полностью подтвердилось. Введение в композицию "I + AC" перхлората аммония или АДНА за счет основного наполнителя I при сохранении объемной доли связующего в количестве 18 об.% снижает энергетику композиции (рис. 2, 3, табл. 3, 4). Не привело



Рис. 1. Структурные формулы и названия соединений I-III и ТКХ-50.

к повышению энергетики бинарного состава и увеличение содержания АС до 29.8 об.% (АС имеет более высокий показатель  $\alpha = 0.51$ , т.е. выше по сравнению с соединением I), очевидно, из-за низкой энтальпии образования AC ( $\Delta H_f^\circ = -757 \text{ кДж/кг}$ ).

Добавление же в композицию алюминия за счет основного наполнителя позволило заметно

увеличить показатели по сравнению с бинарным составом ( $I_{sp}$  на 1.8 с, а  $I_{ef}^*(3)$  – на 2.1 с) и это при небольшой доле алюминия в оптимизированном составе "82.9% I + 14.6% AC+2.5% Al" (рис. 4, табл. 5). Температура в камере сгорания, Т<sub>с</sub>, при этом составила 3565 K, а значение  $I_{ef}^*(3)$ , даже с учетом потерь из-за образования конденсирован-

Соединение	Брутто-формула	$\Delta H_{f}^{\circ  a}$		∕cm³	%	CLS CLS	м/с	Дж	, Н	°, °C	лки
		кДж/моль	кДж/кг	ρ <sup>6</sup> , I	N <sup>e</sup> ,	ů.	$D^{q}$	IS <sup>e</sup> ,	$\mathrm{FS}^{\mathcal{M}}$	$T_{ m dec}$	CCE
Ι	$C_2H_2N_{10}O_2$	883.2	4461	1.902	70.7	0.40	9548	<1	<5	170	[7]
II	$C_2H_8N_{12}O_4$	730.9	2769	1.778	63.6	0.50	9348	15	54	190	[7]
III	$C_2H_{10}N_{14}O_2$	916.7	3499	1.725	74.8	0.22	9246	3	20	180	[7]
TKX-50	$C_2H_8N_{10}O_4$	446.6	1891	1.877	59.3	0.50	9698	20	120	221	[7]

Таблица 1. Физико-химические свойства соединений I-III и ТКХ-50

<sup>а</sup> Стандартная энтальпия образования (расчетная).

<sup>6</sup> Плотность (экспериментальная).

<sup>в</sup> Процентное содержание азота в соединении.

<sup>2</sup> Коэффициент обеспечения молекулы кислородом (для соединения  $C_x H_y N_z O_w \alpha = 2w/(4x + y)$ ).

<sup>*а*</sup>Скорость детонации (расчетная).

<sup>е</sup> Чувствительность к удару (экспериментальная). <sup>ж</sup> Чувствительность к трению (экспериментальная).

<sup>3</sup> Температура разложения.

Соединение	Доля		Связующее		. 3	T V	т	<i>I<sub>ef</sub></i> (3), c	
	соединения в СТРТ, %	тип	мас.%	об.%	ρ, г/см <sup>3</sup>	Т <sub>с</sub> , К	<i>I<sub>sp</sub></i> , c		
Ι	85.35	AC	14.65	18.0	1.828	3621	264.6	267.8	
II	84.5	AC	15.5	18.0	1.728	3219	261.7	262.4	
III	84.05	AC	15.95	18.0	1.683	2678	246.5	246.1	
TKX-50	85.2	AC	14.8	18.0	1.808	2993	252.3	255.0	
HMX	85.3	AC	14.7	18.0	1.826	3178	251.1	254.3	

Таблица 2. Состав и энергетические характеристики бинарных композиций СТРТ на основе соединений I–III, ТКХ-50 и НМХ с активным связующим (АС) при объемном содержании связующего 18%

Таблица 3. Состав и энергетические характеристики оптимизированных композиций СТРТ на основе соединений I–III, ТКХ-50 и НМХ: "исследуемое соединение + АС + ПХА" при объемном содержании АС 18%

Соединение	Доля	Α	С		. 2	T V	T		
	соединений в СТРТ, %	мас.%	об.%	IIXA, %	ρ, г/см <sup>3</sup>	Т <sub>с</sub> , К	<i>I<sub>sp</sub></i> , c	$I_{ef}(3), c$	$I_{ef}^{*}(3), c$
Ι	85.35	14.65	18.0	0	1.828	3621	264.6	267.8	267.8
II	79.5	15.5	18.0	5	1.734	3247	261.6	262.5	262.5
III	42.8	15.2	18.0	42	1.768	3189	254.2	255.9	255.9
TKX-50	60.3	14.7	18.0	25	1.824	3191	254.6	257.7	257.7
HMX	65.4	14.6	18.0	20	1.836	3242	252.1	255.5	255.5

ной фазы в продуктах сгорания, представляет собой отличный результат,  $I_{ef}^*(3) = 268.5$  с (табл. 5).

Соединение II представляет собой дигидроксиламмониевую соль кислоты I. Благодаря этому существенно снизилась энтальпия образования ( $\Delta H_f^\circ = 2769 \text{ кДж/кг}$ ) по сравнению с кислотой I (из-за меньшей  $\Delta H_f^\circ$  гидроксиламина и весьма существенной теплоты солеобразования). Как



**Рис. 2.** Зависимость  $I_{ef}^*$  (3) от доли ПХА в смешанном наполнителе "соединения **I**–**III**, ТКХ-50 или НМХ + ПХА" при объемном содержании активного связующего 18%.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 41 № 1 2022



**Рис. 3.** Зависимость  $I_{ef}(3)$  от доли АДНА в смешанном наполнителе "соединения I–III, ТКХ-50 или НМХ + АДНА" при объемном содержании активного связующего 18%.

следствие, резко снизилась и чувствительность к механическим воздействиям (табл. 1). Еще один плюс — втрое увеличилась доля водорода (с 1.01 до 3.05%). Это привело к снижению плотности до 1.778 г/см<sup>3</sup>, но для третьей ступени это не столь критично. Разбавление основного наполнителя II дополнительным окислителем ПХА не привело к повышению энергетики композиции (рис. 2, табл. 3). Аналогичная добавка в бинарный состав дополнительного окислителя АДНА позволила увеличить значение  $I_{ef}(3)$  лишь на 1 с, причем в широком интервале содержания доли АДНА в смешанном окислителе показатель  $I_{ef}(3)$  почти не меняется (рис. 3). Для оптимизированного состава "64.5% II + 15.5% AC + 20% АДНА"  $I_{ef}(3) = 263.4$  с (табл. 4).

Добавка алюминия в бинарный состав "II + AC" дала хорошие результаты (в отличие от добавок

дополнительных окислителей). В бинарной композиции "84.5% II + 15.5% AC" эффективный импульс на третьей ступени  $I_{ef}(3) = 262.4$  с при  $T_c = 3220$  K, а у состава "75% II + 15% AC + 10% Al" значение  $I_{ef}^*(3) = 267.3$  с при  $T_c = 3510$  K (рис. 4, табл. 2, 5). Несмотря на потери из-за образования конденсированной фазы, результат добавки алюминия оказался весьма существенным. Ранее нами был обнаружен неочевидный феномен: при очень высоком (65–70%) содержании азота в высокоэнтальпийном окислителе добавки алюминия становятся полезными, тогда как для "обычных" окислителей (45–50% азота) алюминий бесполезен, когда энтальпия образования выше примерно 2000 кДж/кг [25].

Из двух полиморфных модификаций дигидразониевой соли III, представленных в статье [7], нами для рассмотрения была выбрана модифика-

содинский т ти, тих-зо и тихих вселедуеное соединские ч те чидити при объемном содержини те то и										
Соединение	Доя соединений в СТРТ, %	AC			. 2	TV	T	T (2)	-* (-)	
		мас.%	об.%	АДНА, %	ρ, г/см <sup>3</sup>	1 <sub>с</sub> , К	<i>I<sub>sp</sub></i> , c	$I_{ef}(3), c$	$I_{ef}^{+}(3), c$	
Ι	85.35	14.65	18.0	0	1.828	3621	264.6	267.8	267.8	
II	64.5	15.5	18.0	20	1.734	3287	262.5	263.4	263.4	
III	34.5	15.5	18.0	50	1.728	3196	258.9	259.6	259.6	
TKX-50	45.0	15.0	18.0	40	1.785	3204	257.9	260.0	260.0	
HMX	55.15	14.85	18.0	30	1.803	3237	255.0	257.6	257.6	

Таблица 4. Состав и энергетические характеристики оптимизированных композиций СТРТ на основе соединений I–III, ТКХ-50 и НМХ: "исследуемое соединение + АС +АДНА" при объемном содержании АС 18%



**Рис. 4.** Зависимость  $I_{ef}^{*}(3)$  от доли Al в композициях на основе соединений **1–III**, ТКХ-50 и НМХ при объемном содержании активного связующего 18%.

ция с большей плотностью. Соединение III, как и соединение II, представляет собой соль и характеризуется довольно высоким значением  $\Delta H_f^\circ$  = = 3499 кДж/кг, однако более низким, чем у исходной кислоты I (4461 кДж/кг). Плотность соли **III** невысока ( $1.725 \, \text{г/см}^3$ ), а процентное содержание кислорода – только 12.2%. Это соединение характеризуется низкой  $\alpha = 0.22$ , поэтому комбинировать его для создания композиций СТРТ имеет смысл только с активным связующим, а часть основного компонента III целесообразно заменить дополнительным окислителем. Из-за недостатка кислорода эффективный импульс на третьей ступени бинарной композиции "84.05% III + + 15.95% AC" весьма мал (246.1 с) при низкой T<sub>c</sub> = = 2680 К (табл. 2). У композиции "42.8% III + + 15.2% AC + 42% ПХА" значение  $I_{ef}(3) = 255.9$  с (рис. 2, табл. 3), т.е. замена части компонента III на 42.8% ПХА довольно сильно (на 9.8 с) повысила значение  $I_{ef}(3)$  по сравнению с бинарным составом (рис. 2). Температура на срезе сопла при этом не превысила технологически допустимого значения (3800 K) и составила 3190 K.

АДНА — существенно более энергоемкий окислитель, чем ПХА. Потому добавка АДНА в бинарную композицию "III + АС" дала еще больший энергетический выигрыш. Так, у состава "34.5% III + 15.5% АС+ 50% АДНА" значение  $I_{ef}(3) = 259.6$  с, что на 13.5 с больше, чем у бинарного состава (рис. 3, табл. 4). Имеется и дополнительное преимущество такой композиции над композицией с ПХА — отсутствие HCl в продуктах сгорания, что существенно снижает их негативное воздействие на окружающую среду.

У оптимизированной по содержанию алюминия композиции "78.4% III + 15.6% AC + 6% Al" значение  $I_{ef}^{*}(3) = 253.8$  с (рис. 4, табл. 5), что на 11.1 с больше, чем у бинарного состава (табл. 2). При этом низкая  $T_c = 2735 \text{ K} - \text{еще одно следствие}$ невысокого показателя α компонента III. Такое сильное влияние алюминия на энергетику состава, несмотря на очень высокое значение энтальпии образования соединения III. можно объяснить тем. что оно относится к полиазотистым (75% азота) соединениям. Как отмечено ранее, увеличение доли азота в высокоэнтальпийном наполнителе повышает пороговое значение  $\Delta H_f^{\circ}$  наполнителя так, что введение алюминия в композицию уже становится неэффективным с точки зрения совершенствования энергетических характеристик [11].

У композиции "60.3% ТКХ-50 + 14.7% AC + 25% ПХА" значение  $I_{ef}(3) = 257.7$  с, что на 2.7 с выше, чем у бинарного состава "85.2% ТКХ-50 + 14.8% AC" (рис. 2, табл. 3). У композиции на основе соединения ТКХ-50 с АДНА лучший энергетический потенциал, чем с ПХА. Так, у состава "45% ТКХ-50 + + 15% AC + 40% АДНА" значение  $I_{ef}(3) = 260$  с, что на 5 с больше, чем у бинарного состава. Это – хороший результат (рис. 3, табл. 4). Как и в случае с соединением III, технологическим преимуществом такой композиции над композицией с пер-хлоратом аммония является отсутствие HCl в продуктах сгорания. Оптимизированная по со-

Доля	AC		A1 07	. 3	ти	T	L (2)	-* (2)		
в СТРТ, %	мас.%	об.%	AI, %	ρ, г/см <sup>3</sup>	<i>I<sub>c</sub></i> , κ	$I_{sp}, c$	$I_{ef}(3), c$	$I_{ef}(3), c$		
82.9	14.6	18.0	2.5	1.841	3566	266.4	269.9	268.5		
75	15	18.0	10	1.787	3510	271.0	273.2	267.3		
78.4	15.6	18.0	6	1.720	2734	256.7	257.2	253.8		
73.7	14.3	18.0	12	1.876	3405	266.4	270.8	263.8		
75.6	14.4	18.0	10	1.867	3528	260.1	264.2	258.5		
	Доля соединений в СТРТ, % 82.9 75 78.4 73.7 75.6	Доля         А           доля         А           соединений         мас.%           82.9         14.6           75         15           78.4         15.6           73.7         14.3           75.6         14.4	Доля         AC           соединений         мас.%         об.%           82.9         14.6         18.0           75         15         18.0           78.4         15.6         18.0           73.7         14.3         18.0           75.6         14.4         18.0	Доля         AC           Доля         AC           соединений         мас.%         об.%           82.9         14.6         18.0         2.5           75         15         18.0         10           78.4         15.6         18.0         12           75.6         14.4         18.0         10	Доля соединений в СТРТ, %ACAl, % $\rho$ , г/см382.914.618.02.51.841751518.0101.78778.415.618.061.72073.714.318.0121.87675.614.418.0101.867	Доля соединений в СТРТ, %ACAl, % $\rho$ , г/см3 $T_c$ , K82.914.618.02.51.8413566751518.0101.787351078.415.618.061.720273473.714.318.0121.876340575.614.418.0101.8673528	Доля       AC       Al, % $\rho$ , г/см <sup>3</sup> $T_c$ , К $I_{sp}$ , с         в СТРТ, %       мас.%       об.%       Al, % $\rho$ , г/см <sup>3</sup> $T_c$ , К $I_{sp}$ , с         82.9       14.6       18.0       2.5       1.841       3566       266.4         75       15       18.0       10       1.787       3510       271.0         78.4       15.6       18.0       6       1.720       2734       256.7         73.7       14.3       18.0       12       1.867       3528       260.1	Доля соединений в СТРТ, %ACAl, % $\rho$ , г/см3 $T_c$ , K $I_{sp}$ , с $I_{ef}(3)$ , с82.914.618.02.51.8413566266.4269.9751518.0101.7873510271.0273.278.415.618.061.7202734256.7257.273.714.318.0121.8673528260.1264.2		

Таблица 5. Состав и энергетические характеристики оптимизированных композиций СТРТ на основе соединений I–III, ТКХ-50 и НМХ: "исследуемое соединение + АС + АІ" при объемном содержании АС 18%

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 41 № 1 2022

держанию алюминия композиция "73.7% ТКХ-50 + + 14.3% AC + 12% Al" имеет хорошие показатели  $I_{ef}^{*}(3) = 263.8 \text{ с и } T_{c} = 3405 \text{ K} (рис. 4, табл. 5), но су$ щественно уступает аналогичному составу на основе компонента II (рис. 4, табл. 5).

Итак, для всех рассмотренных типов композиций СТРТ наилучшие показатели имеет компонент I. Однако соединение I, судя по способности образовывать прочные соли с гидразином и гидроксиламином, представляет собой довольно сильную кислоту, а показатели чувствительности к удару и трению соединения I находятся на уровне инициирующих взрывчатых веществ (табл. 1). Оба эти обстоятельства не способствуют практическому применению этого компонента, а по сути – его исключают.

Для отдельных прикладных задач необходим особый тип СТРТ без конденсированных продуктов сгорания, т.е. композиции, в которых нет алюминия. В рамках этих требований из всех рассмотренных составов СТРТ наилучшие показатели демонстрирует состав "64.5% II + 15.5% AC + 20% АДНА" –  $I_{ef}(3) = 263.4$  с ( $T_c = 3290$  K), существенно превосходя аналогичный состав "45% ТКХ-50 + + 15% AC + 40% АДНА" на основе компонента ТКХ-50 –  $I_{ef}(3) = 260$  с ( $T_c = 3205$  K). Еще одно преимущество состава на базе компонента II над составом базе компонента ТКХ-50 – вдвое меньшее содержание окислителя АДНА, довольно чувствительного к удару (IS =  $6 \, \text{Дж}$ ). Сами компоненты II и TKX-50 гораздо менее опасны (IS = 15и 20 Дж, табл. 1). Сочетание в одном составе окислителя АДНА как с компонентом II, так и с ТКХ-50 таит еще одну потенциальную опасность возможную химическую несовместимость из-за ионного обмена с образованием нестабильной гидроксиламмониевой соли динитразовой кислоты. Поэтому бинарный состав "84.5% ІІ + 15.5% АС" для такого типа топлив представляется наиболее привлекательным, хотя и немного (на 1 с) уступает составу с дополнительным введением окислителя АДНА ( $I_{ef}(3) = 262.4$  с,  $T_c = 3220$  K). Именно в бинарных композициях с АС наблюдается наиболее выраженный положительный эффект от введения в молекулу ТКХ-50 группы -N=Nмежду двумя гетероциклами ( $I_{ef}(3)$  выше на 7.4 с, табл. 2).

Из рис. 4 видно, что в композициях с алюминием и активным связующим только соединение III уступает по своим энергетическим характеристикам октогену (у композиции "75.6% октоген + + 14.4% AC + 10% AI"  $I_{ef}^*(3) = 258.5$  с). Видно, что соединения II и ТКХ-50 превосходят по своим энергетическим характеристикам октоген и могут представлять наибольший интерес для создания СТРТ. И в этом типе композиций СТРТ компонент II превосходит ТКХ-50 ( $I_{ef}^*(3) = 267.3$  и 263.8 с,  $T_c = 3510$  и 3405 К, табл. 5), но выигрыш в  $I_{ef}^*(3)$  не столь велик (+3.5 с), как в бинарных композициях с AC (+7.4 с).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Соединения I-III, ТКХ-50 могут рассматриваться как перспективные компоненты смесевых твердых ракетных топлив. Среди них наилучшие показатели демонстрирует соединение I, но его практическое применение весьма затруднено сильной кислотностью и высокой чувствительностью к удару и трению. Соединение III имеет преимущество над октогеном по показателю  $I_{ef}(3)$  только в композициях без алюминия с дополнительным окислителем (с ПХА – на 0.4 с, а с АДНА – на 2 с). Применению соединения III препятствует более высокая чувствительность к удару и трению по сравнению с октогеном. Соединения II и ТКХ-50 гораздо менее чувствительны к удару и трению, чем октоген, и оба превосходят его во всех рассмотренных типах СТРТ. Сравнение же двух дигидроксиламмониевых солей между собой выявило весьма существенное превосходство соединения II над ТКХ-50 (за счет введения в молекулу аниона ТКХ-50 энергоемкой группы -N=N-).

Работа выполнена по теме госзадания (регистрационный номер АААА-А19-119101690058-9).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061
- 2. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52; https://doi.org/10.31857/S0207401X20090149
- 3. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 24; https://doi.org/10.31857/S0207401X2107013X
- 4. Зюзин И.Н., Волохов В.М., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 18; https://doi.org/10.31857/S0207401X21090107
- Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б., Набатова А.В., Казаков А.И. // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 4. С. 104; https://doi.org/10.15372/FGV20200410
- Зюзин И.Н., Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Вацадзе И.А., Курочкина Л.С., Набатова А.В. // Там же. 2019. Т. 55. № 3. С. 92; https://doi.org/10.15372/FGV20190310
- Fischer D., Klapotke T.M., Piercey D.G., Stierstorfer J. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. № 14. P. 4602; https://doi.org/10.1002/chem.201203493
- Fischer N., Fischer D., Klapotke T.M., Piercey D.G., Stierstorfer J. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 38. P. 20418; https://doi.org/10.1039/C2JM33646D

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 41 № 1 2022

- Xiong H., Cheng G., Zhang Z., Yang H. // New J. Chem. 2019. V. 43. № 20. P. 7784; https://doi.org/10.1039/C9NJ00955H
- 10. *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
- 11. Овчинников И.И., Махова Н.Н., Хмельницкий Л.И. и др. // Докл. АН. 1998. Т. 359. № 4. С. 499.
- 12. Чураков А.М., Иоффе С.Л., Кузьмин В.С. и др. // Химия гетероцикл. соединений. 1988. Т. 24. № 12. С. 1666.
- 13. Целинский И.В., Мельникова С.Ф., Романова Т.В. // Журн. орган. химии. 2001. Т. 37. № 3. С. 455.
- 14. Chavez D.E., Parrish D.A., Mitchell L., Imler G.H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. № 12. P. 3575; https://doi.org/10.1002/anie.201612496
- 15. Boneberg F, Kirchner A., Klapötke T.M. et al. // Chem.: Asian J. 2013. V. 8. № 1. P. 148; https://doi.org/10.1002/asia.201200903
- Hafner K., Klapötke T.M., Schmid P.C., Stierstorfer J. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 17. P. 2794; https://doi.org/10.1002/ejic.201500338
- Klenov M.S., Anikin O.V., Churakov A.M. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2015. V. 2015. № 28. P. 6170; https://doi.org/10.1002/ejoc.201500923

- Zhao G., He C., Yin P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2018.
   V. 140. № 10. P. 3560; https://doi.org/10.1021/jacs.8b01260
- Lempert D.B. // Chin. J. Explos. Propel. 2015. V. 38. № 4. P. 1; https://doi.org/10.14077/j.issn.1007-7812.2015.04.001
- 20. *Нечипоренко Г.Н., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 10. С. 93.
- Трусов Б.Г. // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по хим. термодинамике. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2002. С. 483.
- 22. Лемперт Д.Б., Шереметев А.Б. // Химия гетероцикл. соединений. 2016. Т. 52. № 12. С. 1070; https://doi.org/10.1007/s.10593-017-2008-х
- Алдошин С.М., Лемперт Д.Б., Гончаров Т.К. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 2018; https://doi.org/10.1007/s11172-016-1546-1
- 24. Павловец Г.Я., Цуцуран В.И. Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. М.: Изд-во Министерства обороны, 2009.
- 25. *Гудкова И.Ю., Косилко В.П, Лемперт Д.Б.* // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 1. С. 37; https://doi.org/10.15372/FGV20190104