

НЕКОТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КУБАНА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ТВЕРДЫХ ГАЗОГЕНЕРАТОРНЫХ ТОПЛИВ

© Д. Б. Лемперт¹, И. Н. Зюзин¹, И. С. Аверьков¹, В. В. Разносчиков¹,
Л. С. Яновский^{1,2}

¹ Институт проблем химической физики РАН,

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1

² Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),

125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4

E-mail: lempertdavid@yandex.ru

Поступила в Редакцию 29 мая 2020 г.

После доработки 14 июля 2020 г.

Принята к публикации 28 августа 2020 г.

Изучена эффективность применения семи производных кубана в качестве компонентов-диспергаторов твердых газогенераторных топлив. Показано, что при использовании кубана, бикубила или 1,4-дикубилбензола в качестве диспергатора топлив удастся повысить дальность полета летательного аппарата до величин, существенно превышающих дальности полета при использовании других, ранее рассмотренных в этом качестве соединений. Использование нитропроизводных кубанов, таких как 1,4-динитрокубан, 1,3,5,7-тетранитрокубан, 1,2,3,5,7-пентанитрокубан и 4-бис(нитроксиметил)кубан, приводит к достижению несколько меньших величин дальности полета, чем это обеспечивается при использовании кубана, бикубила или 1,4-дикубилбензола, но достигаемые величины дальности полета при использовании нитропроизводных кубанов несколько выше, чем при использовании в качестве диспергаторов соединений класса фуразанов.

Ключевые слова: *твердое топливо; горение; диспергатор; кубаны; бикубил; нитрокубаны*

DOI: 10.31857/S0044461821020067

Задача повышения дальности полета является одной из главных при разработке новых летательных аппаратов. Воздушно-реактивные двигатели на твердых топливах позволяют успешно решить эту задачу. Дальность полета летательного аппарата определяется в значительной мере характеристиками топлива, используемого на маршевом режиме работы воздушно-реактивного двигателя. В двигателе процесс преобразования топлива протекает в две

стадии [1]. На первой стадии в топливе, размещенном в газогенераторе, протекают экзотермические химические процессы: топливо газифицируется с образованием как газообразных, так и диспергированных продуктов, преимущественно горючих. На второй стадии эти продукты выносятся в камеру сгорания, где сгорают в потоке горячего воздуха (500–600 К) до воды и углекислого газа (для топлив, не содержащих металлическое горючее). Теплота сгорания топлива

является основным, но не единственным параметром, влияющим на дальность полета летательного аппарата: существенный вклад вносит также плотность топлива. Основным параметром, влияющим на дальность полета летательного аппарата, является объемная низшая теплота сгорания Q_V маршевого топлива (в расчетах принимается, что вода в продуктах сгорания находится в газообразном состоянии). Величина Q_V является аддитивной суммой парциальных объемных низших теплот сгорания всех компонентов, входящих в состав топлива.

Для того чтобы заряд топлива в газогенераторе прогреть в адиабатических условиях до 1500–2500 К, диспергировать и подать в камеру сгорания, в топливную массу помимо горючих компонентов вводят дополнительные компоненты-диспергаторы, как правило, окислители, например, перхлорат аммония. У перхлората аммония величина Q_V очень низкая (3.12 МДж·л⁻¹), тогда как у каучуков Q_V достигает значения 38 МДж·л⁻¹. Поэтому введение перхлората аммония в состав топлива хотя и позволяет проводить рабочий процесс в нужном режиме, но существенно снижает величину Q_V , что не позволяет достичь большой дальности полета.

В работе [2] было показано, что для увеличения дальности полета целесообразно использовать в качестве диспергатора не перхлорат аммония, а высокоэнтальпийные полиазотистые гетероциклы, например, октоген, 7Н-трис([1,2,5]оксадиазоло)-[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин-7-амин-1-оксид (Lp-43), 7Н-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]-азепин (Lp-41). Величины Q_V таких диспергаторов превышают 26 МДж·л⁻¹, а большие величины энтальпии образования обеспечивают высокие величины адиабатических температур превращения, что позволяет организовать эффективное горение и при этом увеличить дальность полета на 10–15% по сравнению с топливом на основе перхлората аммония. Но и у предложенных в работе [2] полиазотистых гетероциклов, несмотря на очень большие величины энтальпии образования (до 4000–4500 кДж·кг⁻¹) за счет большого содержания азота, величины Q_V существенно ниже, чем у каучука.

В работах [3–5] в качестве диспергатора было предложено использовать 1,4-диэтилбензол, ДЭБ (C₁₀H₆). Этот углеводород за счет большой энтальпии образования ($\Delta H_f^\circ = 500.6 \pm 6.7$ кДж·моль⁻¹ = 3971 кДж·кг⁻¹ [5]) при термохимическом превращении может обеспечить высокую адиабатическую температуру ($T_{ad} = 1950$ К). В то же время диэтилбензол имеет величину Q_V , равную 47.1 МДж·л⁻¹, что существенно больше, чем у всех потенциальных

диспергаторов, описанных в [2], и даже больше, чем у каучука (38 МДж·л⁻¹). Расчеты [3] показали, что летательные аппараты, оснащенные воздушно-реактивными двигателями с топливом каучук + диспергатор, в случае диспергатора диэтилбензола достигают дальности полета на 80% больше, чем с перхлоратом аммония (ПХА), и на 22% больше, чем с диспергатором Lp-43 — наилучшим из всех описанных в работе [2] высокоэнтальпийных полиазотистых диспергаторов. Однако диэтилбензол начинает заметно разлагаться и полимеризоваться еще до начала плавления [6] ($T_{пл} = 95\text{--}98^\circ\text{C}$ [3]). Это может стать препятствием для его использования в качестве компонента топлива.

Цель работы — оценка эффективности применения кубана и его производных в качестве потенциальных диспергаторов в составе твердого газогенераторного топлива.

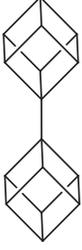
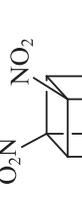
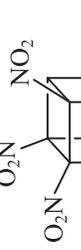
Экспериментальная часть

Величина стандартной энтальпии образования ΔH_f° является одной из основных характеристик вещества, определяющих его энергетические свойства. Из всех соединений (I)–(VII) экспериментальная ΔH_f° известна только для кубана (I) (129.5 ± 0.8 ккал·моль⁻¹ [9]). Существуют несколько производных кубана, для которых определены экспериментальные ΔH_f° [15, 16], а величины ΔH_f° соединений (II)–(VI) вычислили аддитивными методами (табл. 1). Такие методы довольно надежны для расчета энтальпий образования в конденсированной фазе как для жидких [17], так и для твердых неполярных соединений.

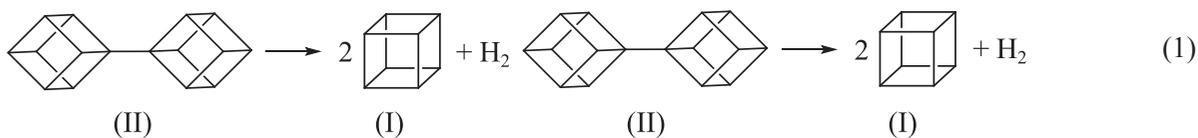
Например, экспериментальная ΔH_f° 1,4-диэтилбензола (500.6 ± 6.7 кДж·моль⁻¹ [5]) оказалась довольно близкой к $\Delta H_f^\circ = 490.8$ кДж·моль⁻¹, рассчитанной методом аддитивных вкладов [17], и в пределах ошибки совпала с $\Delta H_f^\circ = 498.3$ кДж·моль⁻¹, рассчитанной по методу изодесмических реакций. Для расчета ΔH_f° соединений (II) и (III) выбран метод изодесмических реакций (1), (2) с привлечением метода аддитивных вкладов [17]. Использовались аддитивные вклады и поправки (ккал·моль⁻¹): $\Delta\Delta H_f^\circ \text{C}(\text{C})_4 = 2.06$, $\Delta\Delta H_f^\circ \text{CH}(\text{C})_3 = 1.31$, $\Delta\Delta H_f^\circ \text{C}(\text{Cb})(\text{C})_3 = 4.11$, $\Delta_{1,1}(t\text{-Bu}—t\text{-Bu}) = 6.87$, $\Delta_{1,2}(\text{NO}_2—\text{NO}_2) = 4.57$, $\Delta_{1,3}(\text{NO}_2—\text{NO}_2) = 0.83$ [17], а также известные термодинамические параметры кубана (I) и бензола: $\Delta H_f^\circ = 541.8$ кДж·моль⁻¹ [10], $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{l}) = 49.04$ кДж·моль⁻¹, $\Delta H_m(\text{C}_6\text{H}_6) = 9.843$ кДж·моль⁻¹ (ΔH_m — энтальпия плавления).

Таблица 1

Величины стандартной энтальпии образования, плотности, температур плавления и разложения* кубана (I) и некоторых его производных (II)–(VII)

Соединение	Формула и название	Брутто-формула, М.М.	Стандартная энтальпия образования ΔH_f°		Плотность, г·см ⁻³ (температура измерения, К)	Температура плавления, °С (температура разложения, °С)
			кДж·моль ⁻¹	кДж·кг ⁻¹		
(I)	 Кубан	C ₈ H ₈ , 104.15	541.8 ^a [7]	5202 [7]	1.29 (комнатная) [8]	131 ^b [8] (>220 [8])
(II)	 Бикубил	C ₁₆ H ₁₄ , 206.29	1118.6 ^b	5422	1.307 (293) ^г 1.336 (223) [9]	175 [9]
(III)	 1,4-Дикубилбензол	C ₂₂ H ₁₈ , 282.39	1146.2 ^b	4059	1.328 (293) [9]	—
(IV)	 1,4-Динитрокубан	C ₈ H ₆ N ₂ O ₄ , 194.15	421.7 ^b	2172	1.66 (комнатная) [8]	260 (разл.) [10] (260 [8])
(V)	 1,3,5,7-Тетранитрокубан	C ₈ H ₄ N ₄ O ₈ , 284.14	322.4 ^b	1135	1.814 (293) [11]	~270 ^а [11] (250 [11])
(VI)	 1,3,5,7-Тетранитрокубан	C ₈ H ₃ N ₅ O ₁₀ , 329.14	319.7 ^b	971	1.959 (комнатная) [12]	(250 [12])
(VII)	 1,4-Бис(нитроксиметил)кубан	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₆ , 254.20	299.16 ^b [13]	1177	1.512 (296) [14]	123–124 (разл.) [14]

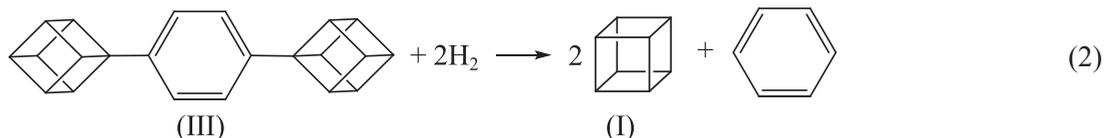
* ^a экспериментальная, ^b в запаянном капилляре (температура кипения ≈133°C, давление паров 1.1 мм рт. ст. при 25°C), ^в расчетная, ^г получено пересчетом величины плотности при 223 К, ^д температура плавления оценена нами по кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (15 град·мин⁻¹) (узкий эндотермический пик на фоне широкой экзотермической полосы).



$$\Delta H_f^\circ(\text{II}) = 2\Delta H_f^\circ(\text{I}) - \Delta H_r(\text{II} \rightarrow \text{I}) = 1118.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

где $\Delta H_r(\text{II} \rightarrow \text{I})$ – энтальпия реакции (1),

$$\Delta H_r(\text{II} \rightarrow \text{I}) = 2\Delta\Delta H_f^\circ \text{CH}(\text{C})_3 - 2\Delta\Delta H_f^\circ \text{C}(\text{C})_4 - \Delta_{1,1}(t\text{-Bu} - t\text{-Bu}) = -8.37 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} = -35.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$



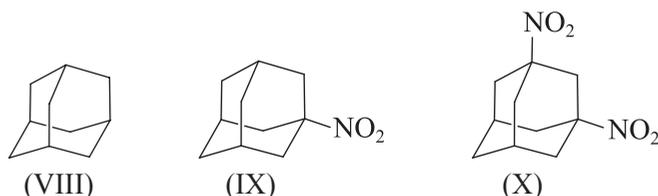
$$\Delta H_f^\circ(\text{III}) = 2\Delta H_f^\circ(\text{I}) + \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{l}) - \Delta H_m(\text{C}_6\text{H}_6) - \Delta H_r(\text{III} \rightarrow \text{I}) = 1146.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

где $\Delta H_r(\text{III} \rightarrow \text{I})$ – энтальпия реакции (2);

$$\Delta H_r(\text{III} \rightarrow \text{I}) = 2\Delta\Delta H_f^\circ \text{CH}(\text{C})_3 - 2\Delta\Delta H_f^\circ \text{C}(\text{Cb})(\text{C})_3 = -5.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} = -23.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Для расчета ΔH_f° нитрокубанов (IV)–(VI) необходим аддитивный вклад при замене атома водорода у третичного атома углерода в каркасных углеводородах на группу $\Delta\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{C})\text{—NO}_2$. В литературе этот узко специальный аддитивный вклад для твердого состояния вещества найти не удалось, поэто-

му $\Delta\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{C})\text{—NO}_2$ вычислили с использованием экспериментальных величин ΔH_f° адамантана (VIII), 1-нитроадамантана (IX) и 1,3-динитроадамантана (X): -193.3 , -256.9 и -313.4 кДж·моль⁻¹ соответственно [18].



$$\Delta\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{C})\text{—NO}_2 = \{[\Delta H_f^\circ(\text{IX}) - \Delta H_f^\circ(\text{VIII})] + [\Delta H_f^\circ(\text{X}) - \Delta H_f^\circ(\text{IX})]\}/2 = -60.05 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{IV}) = \Delta H_f^\circ(\text{I}) + 2\Delta\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{C})\text{—NO}_2 = 421.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{V}) = \Delta H_f^\circ(\text{I}) + 4\Delta\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{C})\text{—NO}_2 + 6\Delta_{1,3}(\text{NO}_2\text{—NO}_2) = 322.42 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{VI}) = \Delta H_f^\circ(\text{I}) + 5\Delta\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{C})\text{—NO}_2 + 3\Delta_{1,2}(\text{NO}_2\text{—NO}_2) + 6\Delta_{1,3}(\text{NO}_2\text{—NO}_2) = 319.73 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Использование ΔH_f° кубана (I) в качестве единой основы для расчета ΔH_f соединений (II)–(VI) позволяет более корректно сравнивать между собой соединения (I)–(VI) в качестве компонентов-диспергаторов топлив для воздушно-реактивных двигателей, поскольку возможны систематические ошибки при расчете ΔH_f , если в качестве основы брать ΔH_f° разных производных кубана [7, 15, 16] из-за неточностей измерения их ΔH_f° .

Для оценки эффективности новых топлив и формирования их оптимальных композиций была использована имитационная математическая модель

сложной технической системы летательный аппарат–силовая установка–топливо [1–3, 19–23].

Оценка эффективности маршевых топлив с новыми компонентами-диспергаторами выполнена по критерию дальности полета зарубежного летательного аппарата типа Метеор. Основными элементами летательного аппарата являются: планер, воздухозаборное устройство, газогенератор маршевого топлива, регулятор расхода топлива, камера сгорания, в которой размещается стартовое топливо.

Рассматривался горизонтальный полет летательного аппарата, оснащенного воздушно-реактивным

двигателем газогенераторной схемы, на высоте 8 км с числами Маха 0.8 и 2.5 в момент запуска и на маршевом режиме соответственно. Маршевым топливом является двухкомпонентная модельная композиция связка + диспергатор, где связкой служит изопреновый каучук (брутто-формула C_5H_8 , $Q_V = 38.79$ МДж·л⁻¹, плотность 920 кг·м⁻³).

В расчете использованы аэродинамические характеристики летательного аппарата, дроссельные характеристики воздухозаборного устройства, полученные в результате численных расчетов для летательного аппарата типа Метеор.

Для каждой топливной композиции выполнялись расчеты с целью формирования оптимального состава топлива и оптимальной проточной части двигателя с учетом характеристик летательного аппарата и траектории полета. Критерием оптимизации является достижение максимальной возможной дальности полета. В качестве варьируемых переменных выбраны: площадь входа воздухозаборного устройства; площадь критического сечения сопла; массовые доли компонентов твердого топлива, масса топлива в газогенераторе и масса топлива в ускорителе.

В качестве ограничивающих параметров рассматриваются массовая доля связки и равновесная адиабатическая температура в газогенераторе (T_{ad}). Массовая доля связки, необходимая для обеспечения удовлетворительных физико-механических характеристик топлива, должна быть не менее 15% и в то же время адиабатическая температура T_{ad} — не менее 1500 К. В качестве дополнительного ограничения выбрана длина двигателя не более 2.2 м.

Величины температур (T_{ad} , К), достигаемых в результате адиабатического превращения топливных систем при давлении 5 МПа, и количества газообразных продуктов (Ψ , моль·кг⁻¹), выделившихся в результате этого превращения, рассчитывали с помощью стандартной программы расчета термодинамических равновесий ТЕРРА [24].

Обсуждение результатов

Ф. Итон синтезировал кубан (I) в 1964 г. многостадийным способом [25]. Кубан — уникальное соединение: при колоссальной энтальпии образования (5202 кДж·кг⁻¹ [7]) он обладает весьма высокой термической стабильностью (энергия активации разложения в газовой фазе 43.1 ± 1.0 ккал·моль⁻¹ в интервале температур 230–260°C [8]). Плотность кубана исключительно высока для углеводорода (1.29 г·см⁻³ [8]). Так, кубан по плотности существенно превосходит диспергатор диэтинилбензол

(1.15 г·см⁻³ [3]) при заметно более высоком содержании водорода (7.74% против 4.79%). Кубан устойчив к свету, воздуху, воде и большинству обычных реагентов [8], довольно хорошо растворим в гексане (~18 мас% [8]). Последнее свойство может создать некоторые сложности из-за растворимости кубана в углеводородном связующем (длительные процессы растворения и кристаллизации при изменении температуры окружающей среды могут привести к изменению внутренней структуры композита и, следовательно, к произвольному изменению скорости горения), но в то же время высокую растворимость кубана в углеводородах можно использовать для создания новых гелеобразных или пастообразных топливных композиций для воздушно-реактивных двигателей.

При использовании кубана в качестве компонента-диспергатора топлив для воздушно-реактивных двигателей могут возникнуть существенные препятствия из-за его высокой летучести (давление насыщенного пара кубана 1.1 мм рт. ст. при 25°C [8]). Температура кипения кубана (~133°C [8]) выше температуры его плавления (130–131°C [8]) всего на 2–3°C. Высокую летучесть кубана можно преодолеть, объединив в одной молекуле два и более кубильных радикала. Особенно привлекательным в этом плане представляется бикубил (II) [9]. Бикубил (II) уступает кубану по содержанию водорода (6.84% против 7.74%), но превосходит его по энтальпии образования, плотности и температуре плавления (табл. 1). В работе [9] описан синтез и определена структура 1,4-дикубилбензола (III). По строению соединение (III) напоминает диэтинилбензол (ацетиленовые фрагменты заменены кубилами). Поэтому сравнение эффективности соединения (III) и диэтинилбензола как диспергаторов топлив позволит оценить сравнительную полезность введения кубила и этинила при конструировании молекул новых диспергаторов.

Кроме углеводородов (I)–(III) в качестве потенциальных диспергаторов рассмотрены три нитропроизводных кубана (IV)–(VI) и 1,4-бис(нитроксиметил)кубан (VII) (табл. 1). Соединения (IV)–(VII) могут послужить альтернативой перхлорату аммония в качестве дополнительного окислителя. Ф. Итон с сотр. [8, 10–12, 26] синтезировали кубаны с числом нитрогрупп от 1 до 8. Соединения (IV) и (V) имеют наиболее симметричные молекулы, но на графике зависимости плотности нитрокубанов от числа нитрогрупп [26] точка, соответствующая соединению (IV), лежит выше усредненной плавной кривой, а соединению (V) — ниже. Пентанитрокубан (VI) обладает очень высокой плотностью (1.959 г·см⁻³ [12]),

с чем и связан большой интерес к нему по сравнению с соединением (V) ($1.814 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ [11]).

Полинитрокубаны оправданно считаются потенциально опасными взрывчатыми веществами. Однако поскольку соединение (IV) менее чувствительно к удару, чем тринитротолуол [8], это позволяет надеяться, что по крайней мере с соединением (IV) в качестве диспергатора топливные композиции будут характеризоваться удовлетворительным уровнем чувствительности.

Анализ характеристик Q_V (рис. 1, а) и T_{ad} (рис. 1, б) соединений (I)–(VII) показывает, что компоненты, не содержащие нитрогрупп (I)–(III), характеризуются значениями Q_V существенно более высокими, чем у диэтинилбензола, а величины T_{ad} не ниже, чем у диэтинилбензола (табл. 2), из чего следует, что при замене диспергатора диэтинилбензола на соединения (I)–(III) дальность полета возрастет.

Наличие нитрогрупп [соединения (IV)–(VI)] и нитратных групп (VII) снижает Q_V , при этом чем выше суммарная массовая доля азота и кислорода в молекуле диспергатора, тем снижение Q_V более ощутимо.

Для успешного функционирования диспергатора необходимо, чтобы это вещество было способно к быстрому экзотермическому превращению в адиабатических условиях с достаточно высоким тепловыделением, чтобы позволить прогреть топливную смесь до заданной температуры, которую для разных газогенераторов принимают от 1500 до 2100 К.

Соединения (I) и (II) по величине ΔH_f° превосходят диэтинилбензол на 1231 и 1551 кДж·кг⁻¹ соответственно, что приводит к повышению T_{ad} соединений (I) и (II) на 200–320 К относительно T_{ad} , которую может обеспечить диэтинилбензол. Поскольку по причине высокой энтальпии образования диэтинилбензол горит и в отсутствие внешних окислителей [3], вполне естественно ожидать, что и соединения (I) и (II) будут способны гореть в отсутствие воздуха. У соединения (III) величина Q_V близка к Q_V соединений (I) и (II), но из-за заниженной ΔH_f° относительно соединений (I) и (II) величина T_{ad} у соединения (III) равна примерно 1900 К, т. е. даже немного ниже, чем у диэтинилбензола. Несмотря на то что ΔH_f° соединения (III) выше, чем у диэтинилбензола, величина T_{ad} у (III) ниже. Это кажущееся противоречие объясняется большим содержанием водорода в соединении (III) по сравнению с диэтинилбензолом (7.5% против 4.8%), а это при равных или близких значениях ΔH_f° всегда снижает температуру адиабатического превращения.

При переходе от соединений (I)–(III) к соединениям (IV)–(VII) помимо уже упомянутого снижения Q_V (рис. 1, а) примерно в той же последовательности повышается T_{ad} (рис. 1, б), что должно улучшить функционирование (IV)–(VII) в качестве диспергаторов топлива. Следует отметить, что с ростом доли азота и кислорода в молекулах диспергаторов (I)–(VII) существенно снижается молярное количество газов Ψ , образующихся в газогенераторе (рис. 2). В то

Таблица 2

Величины объемной низшей теплоты сгорания Q_V , плотности, адиабатической температуры T_{ad} и количество молей газа Ψ при адиабатическом превращении диспергаторов при 5 МПа

Диспергатор	Объемная низшая теплота сгорания Q_V , МДж·л ⁻¹	Плотность ρ , г·см ⁻³	Адиабатическая температура T_{ad} , К	Количество молей газа Ψ при адиабатическом превращении при 5 МПа, моль·кг ⁻¹
Кубан	57.68	1.290	2144	113.9
Бикубил	57.70	1.307	2276	110.4
1,4-Дикубилбензол	56.34	1.328	1893	108.0
1,4-Динитрокубан	36.72	1.660	2508	57.3
1,3,5,7-Тетранитрокубан	25.24	1.814	3133	42.4
1,2,3,5,7-Пентанитрокубан	22.79	1.959	3662	37.6
Бис(нитроксиметил)кубан	32.55	1.512	2272	62.0
Диэтинилбензол	47.10	1.150	1980	102.0
7Н-Трис([1,2,5]оксадиазоло)-[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин	26.02	1.970	3003	36.1
Октоген	17.04	1.920	3265	41.3
Перхлорат аммония	3.12	1.950	1410	35.9

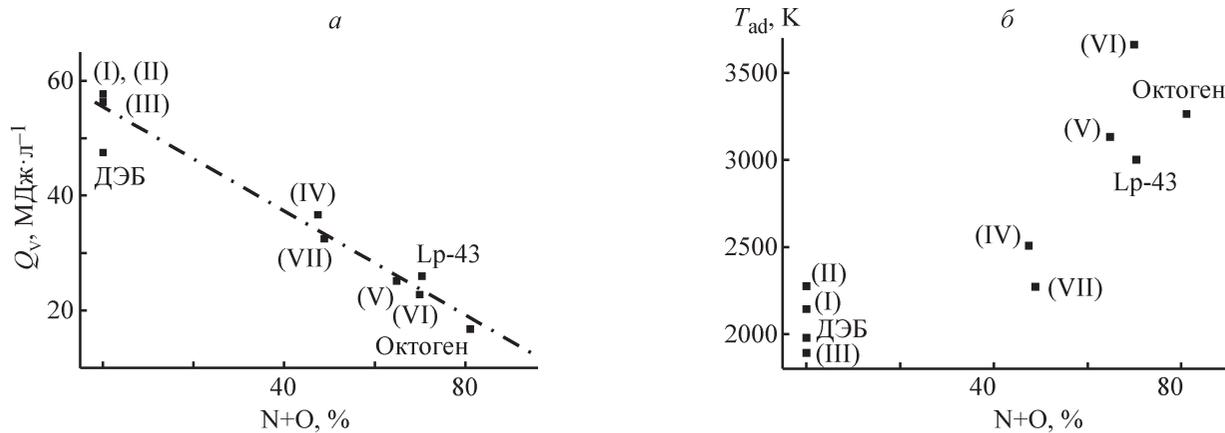


Рис. 1. Зависимости объемных низших теплот сгорания Q_v (а) и адиабатических температур T_{ad} (б) изученных диспергаторов от суммарного массового содержания азота и кислорода.

(I) — кубан, (II) — бикубил, (III) — 1,4-дикубилбензол, (IV) — 1,4-динитрокубан, (V) — 1,3,5,7-тетранитрокубан, (VI) — 1,2,3,5,7-пентанитрокубан, (VII) — бис(нитроксиметил)кубан, ДЭБ — диэтинилбензол, Lp-43 — 7Н-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-б:3',4'-д:3'',4''-ф]азепин.

же время рабочий процесс в воздушно-реактивном двигателе включает вынос диспергированных конденсированных продуктов адиабатического превращения топлива из газогенератора в камеру сгорания газообразными продуктами превращения. Отсюда следует, что чем выше молярное количество газообразных продуктов адиабатического превращения Ψ (т. е. чем больше объем образующихся газов), тем легче будет осуществляться процесс истечения продуктов из газогенератора в камеру сгорания. Видно, что ве-

личина Ψ для диспергаторов (I)–(III) лежит в интервале 108–114 моль·кг⁻¹, для диэтинилбензола этот показатель несколько ниже (102 моль·кг⁻¹), но кубан с двумя нитрогруппами (IV) показывает величину Ψ почти в 2 раза ниже, а продукт более глубокого нитрования пентанитрокубан (VI) — почти в 3 раза ниже.

Зависимость величины Ψ от суммарного массового содержания азота и кислорода в диспергаторе близка к линейной (рис. 2), и эту зависимость можно представить эмпирической формулой

$$\Psi = 110 - s(N + O),$$

где $N + O$ — суммарное массовое содержания азота и кислорода в диспергаторе (%), $s \approx 1$ моль·кг⁻¹ — эмпирический коэффициент.

Величины Q_v , T_{ad} и Ψ в разной степени влияют на дальность полета и только качественно могут характеризовать способность диспергаторов повысить дальность полета. Поэтому окончательный ответ о количественной зависимости дальности полета летательного аппарата с воздушно-реактивным двигателем на оптимизированном модельном топливе каучук СКИ-3 + диспергатор от природы последнего получен расчетом, описанным выше. В процессе выполнения исследования были получены результаты по влиянию множества параметров аэродинамики, динамики полета, теории воздушно-реактивных двигателей и многих других факторов, но в настоящей статье представлены только композиции топлив, использование которых обеспечивает максимальную дальность полета, так как на данном этапе исследования именно это наиболее важно.

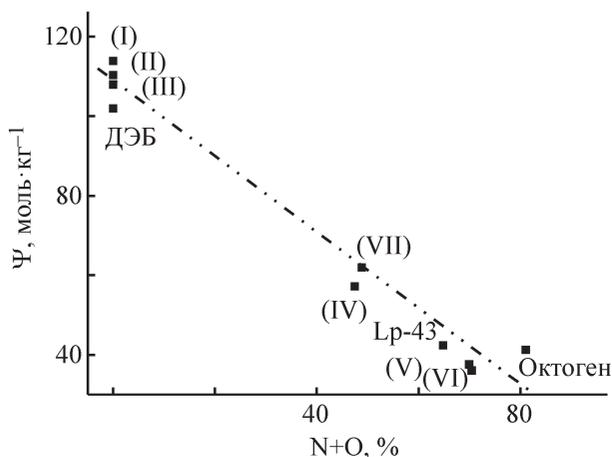


Рис. 2. Зависимость количества газообразных продуктов Ψ адиабатического превращения изученных диспергаторов от суммарного массового содержания азота и кислорода.

(I) — кубан, (II) — бикубил, (III) — 1,4-дикубилбензол, (IV) — 1,4-динитрокубан, (V) — 1,3,5,7-тетранитрокубан, (VI) — 1,2,3,5,7-пентанитрокубан, (VII) — бис(нитроксиметил)кубан, ДЭБ — диэтинилбензол, Lp-43 — 7Н-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-б:3',4'-д:3'',4''-ф]азепин.

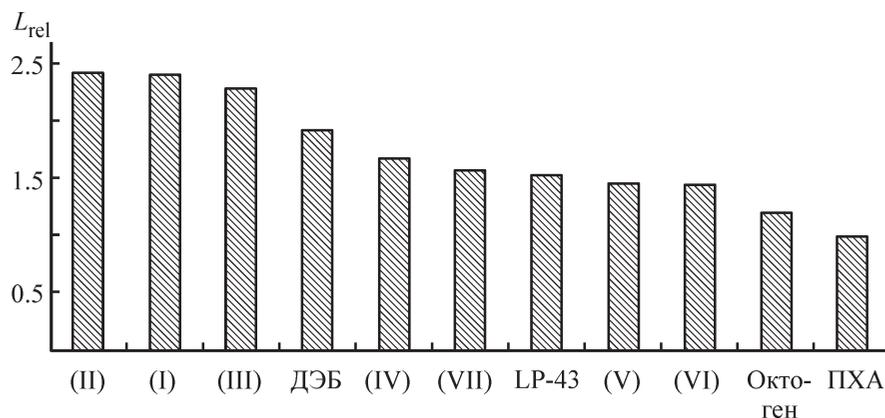


Рис. 3. Относительные величины дальности полета L_{rel} летательных аппаратов с воздушно-реактивным двигателем с оптимизированными модельными композициями связующее (каучук) + диспергатор в зависимости от вида диспергатора.

(I) — кубан, (II) — бикубил, (III) — 1,4-дикубилбензол, (IV) — 1,4-динитрокубан, (V) — 1,3,5,7-тетранитрокубан, (VI) — 1,2,3,5,7-пентанитрокубан, (VII) — бис(нитроксиметил)кубан, ДЭБ — диэтинилбензол, LP-43 — 7Н-трис([1,2,5]-оксадиазоло)[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин, ПХА — перхлорат аммония.

Топлива с диспергаторами (I)–(III) (рис. 3) по дальности полета заметно опережают топлива как с диэтинилбензолом, так и с LP-43 (один из лучших ранее предложенных диспергаторов [2]). Топливо на базе нитрозамещенного соединения (IV) (с содержанием N + O, равным 47.5%) по относительной дальности полета L_{rel} (дальность, отнесенная к дальности полета на топливе с перхлоратом аммония) заметно уступает топливу на базе диэтинилбензола ($L_{rel} = 1.683$ против 1.916), но все же существенно превосходит топлива с LP-43 ($L_{rel} = 1.516$). Дальнейшее замещение атомов

водорода в кубане нитрогруппами приводит к получению соединений (V) и (VI) с содержанием N + O выше 64%. Топлива на базе (V) и (VI) по дальности полета несколько уступают LP-43 (L_{rel} 1.45 против 1.46). Соединение (VII), содержащее практически ту же массовую долю N + O, что и (IV), существенно проигрывает последнему по величине L_{rel} (1.573 против 1.683) из-за существенно более низкой величины ΔH_f° (1170 кДж·кг⁻¹ против 2172 кДж·кг⁻¹). Такая разница в величинах ΔH_f° — следствие того, что в (VII) азот и кислород в молекуле находятся в

Таблица 3

Состав оптимизированных композиций связка + диспергатор, объемные низшие теплоты сгорания Q_v , плотности ρ , адиабатические температуры T_{ad} и относительная дальность полета L_{rel} летательного аппарата

Диспергатор	Q_v , МДж·л ⁻¹	ρ , кг·м ⁻³	Состав, % (по массе)		T_{ad} , К	L_{rel}
			связка	диспергатор		
Бикубил	53.53	1222	15.03	84.97	1943	2.41
Кубан	53.94	1217	15.02	84.98	1846	2.40
1,4-Дикубилбензол	52.55	1240	15.03	84.97	1634	2.30
Диэтинилбензол	45.02	1093	21.04	78.96	1580	1.92
1,4-Динитрокубан	37.46	1398	17.12	82.88	1596	1.68
Бис(нитроксиметил)кубан	34.95	1289	27.50	72.50	1549	1.57
7Н-Трис([1,2,5]оксадиазоло)- [3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин	33.71	1338	41.36	58.64	1501	1.52
1,3,5,7-Тетранитрокубан	32.50	1335	43.19	56.81	1574	1.46
1,2,3,5,7-Пентанитрокубан	32.30	1341	39.20	60.80	1535	1.45
Октоген	26.86	1469	28.28	71.72	1500	1.21
Перхлорат аммония	22.19	1399	35.15	64.86	1300	1.00

нитроэфирных (O—NO₂) группах, а в (IV) — в нитрогруппах, а аддитивный вклад $\Delta\Delta H_f^\circ(\text{C})\text{—ONO}_2$ существенно ниже, чем $\Delta\Delta H_f^\circ(\text{C})\text{—NO}_2$.

Результаты расчетов относительной дальности полета L_{rel} летательных аппаратов типа Метеор, снаряженных оптимальными бинарными композициями каучук + диспергатор (табл. 3), относятся, как отмечено выше, только к топливам с массовым содержанием каучука не менее 15% и температурой T_{ad} не ниже 1500 К.

Минимум по достигаемой величине $T_{\text{ad}} = 1500$ К установлен потому, что при меньшей T_{ad} адиабатическая газификация и диспергирование топлива затруднены из-за низких скоростей превращения. Минимум по содержанию связующего (каучук) установлен в 15%, поскольку топливо в процессе его производства должно характеризоваться определенным уровнем текучести до отверждения и определенной прочностью и эластичностью после отверждения. Если бы этого ограничения не было, то в случае диспергаторов (I)–(III) оптимальными оказались бы составы с нулевым содержанием каучука, так как соединения (I)–(III) имеют Q_V выше, чем каучук, а температура T_{ad} у индивидуальных диспергаторов (I)–(III) выше 1500 К. Например, для системы диспергатор (II) (бикубил) + каучук оптимальным при имеющихся ограничениях оказался состав с минимально допустимым (15%) содержанием каучука в составе ($L_{\text{rel}} = 2.4$). Если же содержание каучука не ограничивать снизу, то оптимум имеет место вообще без каучука, т. е. при 100% диспергатора (II) ($L_{\text{rel}} = 2.6$).

Выводы

Кубан и некоторые его производные могут служить эффективными диспергаторами для маршевого твердого газогенераторного топлива. Использование этих соединений в качестве диспергаторов в топливах, не содержащих металла, позволит существенно повысить дальность полета летательного аппарата: при замене диспергатора перхлората аммония — более чем в 2 раза, при замене лучших диспергаторов на базе высокоэнтальпийных полиазотистых соединений — на 50% и при замене 1,4-диэтинилбензола — примерно на 20%.

Последовательное замещение атомов водорода в молекуле кубана нитрогруппами приводит к снижению дальности полета, но при этом пентанитрокубан, использование которого в качестве диспергатора приводит к наименьшей дальности полета по сравнению с другими производными кубана, обеспечивает практически такую же дальность полета, как высокоэнтальпийные полиазотистые соединения.

Оценка эффективности новых компонентов топлива, выполненная на примере зарубежного летательного аппарата Метеор для типовой конкретной траектории полета, позволит в дальнейшем перейти к таковой для летательных аппаратов с различными массогабаритными характеристиками и для разных типов траекторий атмосферного полета.

Финансирование работы

Работа выполнена на средства Института проблем химической физики РАН по темам 0089-2019-0005 (№ госрегистрации АААА-А19-119101690058-9) «Фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области создания энергетических конденсированных систем различного назначения» и 0089-2019-0017 (№ госрегистрации АААА-А19-119100800130-0).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Д. Б. Лемперт предложил использовать кубановые производные в качестве диспергаторов, проводил анализ зависимости адиабатической температуры и объема выделяющихся газов при термпревращении диспергаторов от содержания в них азота и кислорода; И. Н. Зюзин выполнил большую часть литературного поиска, предложил в качестве потенциальных диспергаторов для маршевого топлива воздушно-реактивных двигателей производные кубана (II)–(VI), рассчитал их энтальпии образования; И. С. Аверьков разрабатывал имитационную модель летательного аппарата с воздушно-реактивным двигателем, тестировал и отлаживал программный комплекс, выполнял расчеты по оценке эффективности применения предлагаемых компонентов топлива в системе летательного аппарата по критерию дальности полета; В. В. Разносчиков разработал методику формирования составов топлив для авиационных и ракетных двигателей по критериям эффективности сложной технической системы летательный аппарат–силовая установка–топливо, сформулировал постановку задачи оптимизационного исследования; Л. С. Яновский участвовал в постановке задач исследования. Все соавторы принимали активное участие в обсуждении полученных результатов, формулировке выводов по работе и написании и редактировании текста статьи.

Информация об авторах

Лемперт Давид Борисович, к.х.н., г.н.с. ИПХФ РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0219-1571>

Зюзин Игорь Николаевич, к.х.н., в.н.с. ИПХФ РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2078-890X>

Аверьков Игорь Сергеевич, инженер ИПХФ РАН, н.с. ЦИАМ,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2739-812X>,
SPIN-код: 4465-3698, Scopus Author ID: 56296940500,
Web of Science ResearcherID: ААО-4764-2020

Разносчиков Владимир Валентинович, к.т.н., доцент, с.н.с. ИПХФ РАН, в.н.с. ЦИАМ,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3091-7595>,
SPIN-код: 5456-5369, Scopus Author ID: 6504689143,
Web of Science ResearcherID: ААО-6534-2020

Яновский Леонид Самойлович, д.т.н., проф., зав. отделом ИПХФ РАН, начальник отдела ЦИАМ, профессор МАИ,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5846-062X>,
SPIN-код: 4846-4840, Scopus Author ID: 6602482280,
Web of Science ResearcherID: ААО-5572-2020

Список литературы

- [1] Александров В. Н., Быцкевич В. М., Верхоломов В. К., Граменицкий М. Д., Дулепов Н. П., Скибин В. А., Суриков Е. В., Хилькевич В. Я., Яновский Л. С. Интегральные прямоточные воздушно-реактивные двигатели на твердых топливах (Основы теории расчета). М.: ИКЦ Академкнига, 2006. С. 240–343.
- [2] Яновский Л. С., Лемперт Д. Б., Разносчиков В. В., Аверьков И. С. Оценка эффективности твердых топлив на основе высокоэнтальпийных диспергаторов для ракетно-прямоточных двигателей // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 3. С. 71–91.
<https://doi.org/10.1134/S0044461819030071>
[Yanovskii L. S., Lempert D. B., Raznoschikov V. V., Aver'kov I. S. Evaluation of effectiveness of solid fuels based on high enthalpy dispersants for rocket ramjet engines // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 3. P. 367–388. <https://doi.org/10.1134/S1070427219030078>].
- [3] Яновский Л. С., Лемперт Д. Б., Разносчиков В. В., Аверьков И. С., Зюзин И. Н., Жолудев А. Ф., Кислов М. Б. Перспективы использования диэтинилбензола в качестве диспергатора топлив для ракетно-прямоточных двигателей // Изв. РАН. Сер. хим. 2019. № 10. С. 1848–1855 [Yanovskii L. S., Lempert D. B., Raznoschikov V. V., Averkov I. S., Zyuzin I. N., Zholudev A. F., Kislov M. B. Prospects for the use of diethynylbenzene as a fuel dispersant for rocket ramjet engines // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. N 10. P. 1848–1855.
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-2634-9>].
- [4] Лемперт Д. Б., Казаков А. И., Дорофеев Е. М., Смирнов А. С., Разносчиков В. В., Аверьков И. С., Яновский Л. С. Этинильные производные ароматических углеводородов как возможные диспергаторы твердых топлив // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 17–25.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20070092>
[Lempert D. B., Kazakov A. I., Dorofeenko E. M., Smirnov A. S., Raznoschikov V. V., Averkov I. S., Yanovsky L. S. Ethynyl aromatic hydrocarbon derivatives as possible solid fuel dispersants // Rus. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. N 4. P. 579–586.
<https://doi.org/10.1134/S1990793120040090>].
- [5] Лемперт Д. Б., Зюзин И. Н., Набатова А. В., Казаков А. И., Яновский Л. С. Термохимические и энергетические характеристики 1,4-диэтинилбензола // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 6. С. 14–18. <https://doi.org/10.15372/FGV20190602>
[Lempert D. B., Zyuzin I. N., Nabatova A. V., Kazakov A. I., Yanovskii L. S. Prospects for the use of diethynylbenzene as a fuel dispersant for rocket ramjet // Combust., Explos., Shock Waves. 2019. V. 55. N 6. P. 644–647.
<https://doi.org/10.1134/S0010508219060029>].
- [6] Oishi S. S., Botelho E., Luscombe C. K., Rezende M. C. Synthesis and characterization of polyarylacetylene for use in the monolithic vitreous carbon processing // Polímeros. 2014. V. 24. N 5. P. 541–546.
<http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1623>
- [7] Kybett B. D., Carroll S., Natalis P., Bonnell D. W., Margrave J. L., Franklin J. L. Thermodynamic properties of cubane // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. N 3. P. 626–626. <https://doi.org/10.1021/ja00955a056>
- [8] Eaton P. E. Cubanes: Starting materials for the chemistry of the 1990s and the new century // Angew. Chem. Int. Ed. 1992. V. 31. N 11. P. 1421–1436.
<https://doi.org/10.1002/anie.199214211>
- [9] Eaton P. E., Pramod K., Emrick T., Gilardi R. Building with cubane-1,4-diyl. Synthesis of aryl-substituted cubanes, p-[n]cubyls, and cubane-separated bis(arenes) // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. N 17. P. 4111–4123. <https://doi.org/10.1021/ja983441f>
- [10] Eaton P. E., Ravi Shankar B. K., Price G. D., Pluth J. J., Gilbert E. E., Alster J., Sandus O. Synthesis of 1,4-dinitrocubane // J. Org. Chem. 1984. V. 49. N 1. P. 185–186. <https://doi.org/10.1021/jo00175a044>
- [11] Eaton P. E., Yusheng Xiong, Gilardi R. Systematic substitution on the cubane nucleus. Synthesis and properties of 1,3,5-trinitrocubane and 1,3,5,7-tetranitrocubane // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. N 22. P. 10195–10202.
<https://doi.org/10.1021/ja00075a039>
- [12] Lukin K. A., Jianchang Li, Eaton P. E., Kanomata N., Hain J., Punzalan E., Gilardi R. Synthesis and chemistry of 1,3,5,7-tetranitrocubane including measurement of its acidity, formation of o-nitro

- anions, and the first preparations of pentanitrocubane and hexanitrocubane // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. N 41. P. 9591–9602. <https://doi.org/10.1021/ja970552q>
- [13] *Eremenko L. T.* Impact sensitivity of some model cubane energetic substances / *Proc. 27th Int. pyrotechnics seminar. Grand Junction, Colorado, USA, 2000.* P. 865–876.
- [14] *Романова Л. Б., Баринаева Л. С., Захаров В. В., Еременко Л. Т., Александров Г. Г., Еременко И. Л.* Производные кубана. Сообщение 10. Синтез и молекулярные структуры нитрокси-метилкубанов // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2010. № 5. С. 1026–1030 [*Romanova L. B., Barinova L. S., Zakharov V. V., Eremenko L. T., Aleksandrov G. G., Eremenko I. L.* Cubane derivatives 10. Synthesis and molecular structures of nitroxymethylcubanes // *Russ. Chem. Bull.* 2010. V. 59. N 5. P. 1051–1055. <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0204-2>].
- [15] *Kirklin D. R., Churney K. L., Domalski E. S.* Enthalpy of combustion of 1,4-dimethylcubane dicarboxylate // *J. Chem. Thermodyn.* 1989. V. 21. N 11. P. 1105–1113. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(89\)90098-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(89)90098-0)
- [16] *Авдонин В. В., Кирпичев Е. И., Рубцов Ю. И., Романова Л. Б., Иванова М. Е., Еременко Л. Т.* Термохимическое исследование некоторых производных кубана // *Изв. АН. Сер. хим.* 1996. № 10. С. 2471–2473 [*Avdonin V. V., Kirpichev E. I., Rubtsov Yu. I., Romanova L. B., Ivanova M. E., Eremenko L. T.* Thermochemical study of some cubane derivatives // *Russ. Chem. Bull.* 1996. V. 45. N 10. P. 2342–2344. <https://doi.org/10.1007/BF01435379>].
- [17] *Кизин А. Н., Дворкин П. Л., Рыжова Г. Л., Лебедев Ю. А.* Параметры для расчета стандартных энтальпий образования органических соединений в жидкой фазе // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986. № 2. С. 372–375 [*Kizin A. N., Dvorkin P. L., Ryzhova G. L., Lebedev Yu. A.* Parameters for calculation of standard enthalpies of formation of organic compounds in the liquid state // *Russ. Chem. Bull.* 1986. V. 35. N 2. P. 343–346. <https://doi.org/10.1007/BF00952920>].
- [18] *Мирошниченко Е. А., Лебедев В. П., Матюшин Ю. Н.* Энергетические свойства производных адамантана // *ДАН.* 2002. Т. 382. № 4. С. 497–499 [*Miroshnichenko E. A., Lebedev V. P., Matyushin Yu. N.* Energy properties of adamantane derivatives // *Doklady Phys. Chem.* 2002. V. 382. N 4–6. P. 40–42. <https://doi.org/10.1023/A:1014499229527>].
- [19] *Сорокин В. А., Яновский Л. С., Козлов В. А., Суриков Е. В., Шаров М. С., Фельдман В. Д., Францкевич В. П., Животов Н. П., Абашев В. М., Черваков В. В.* Ракетно-прямоточные двигатели на твердых и пастообразных топливах. Основы проектирования и экспериментальной отработки. М.: Физматлит, 2010. С. 104–238.
- [20] *Разносчиков В. В.* Системный анализ использования топлива в авиационных силовых установках // *Полет.* 2008. № 4. С. 28–32.
- [21] *Сорокин В. А., Яновский Л. С., Ягодников Д. А., Францкевич В. П., Суриков Е. В., Разносчиков В. В., Захаров Н. Н., Тихомиров М. А., Шаров М. С.* Проектирование и отработка ракетно-прямоточных двигателей на твердом топливе. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2016. С. 12–40.
- [22] *Яновский Л. С., Лемперт Д. Б., Разносчиков В. В., Аверьков И. С., Шаров М. С.* Оценка эффективности некоторых металлов и неметаллов в твердых топливах для ракетно-прямоточных двигателей // *Физика горения и взрыва.* 2020. Т. 56. № 1. С. 81–94. <https://doi.org/10.15372/FGV20200109> [*Yanovskii L. S., Lempert D. B., Raznoschikov V. V., Averkov I. S., Sharov M. S.* Evaluation of the performance of some metals and nonmetals in solid propellants for rocket-ramjet engines // *Combust., Explos., Shock Waves.* 2020. V. 56. N 1. P. 71–82. <https://doi.org/10.1134/S0010508220010098>].
- [23] *Левещиков С. В., Свиридов Н. А.* Динамика полета. М.: ВВИА им. Н. Е. Жуковского, 2008. С. 38–59.
- [24] *Трусов Б. Г.* Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // III Междунар. симп. «Горение и плазмохимия». Алматы: Казак университети, 2005. С. 52–57.
- [25] *Eaton P. E., Cole T. W.* Cubane // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. V. 86. N 15. P. 3157–3158. <https://doi.org/10.1021/ja01069a041>
- [26] *Eaton P. E., Gilardi R. L., Zhang M.-X.* Polynitrocubanes: Advanced high-density, high-energy materials // *Advanced Mater.* 2000. V. 12. N 15. P. 1143–1148.