

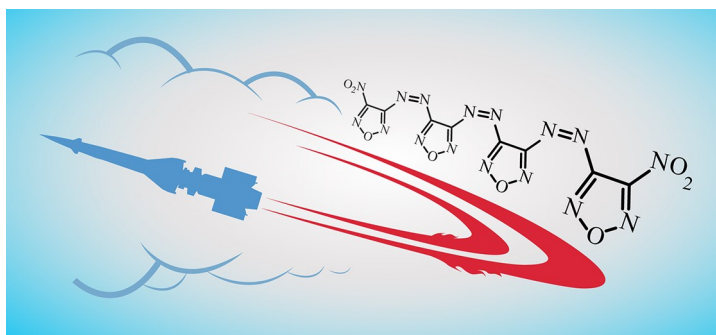
Энергетические возможности нитропроизводных азо- и азокси-фуранов как компонентов смесевых ракетных топлив

Давид Б. Лемперт¹, Алексей Б. Шереметев^{2*}

¹ Институт проблем химической физики РАН,
пр. Семенова, 1, Черноголовка 142432, Московская обл., Россия;
e-mail: lempertdavid@yandex.ru

² Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия; e-mail: sab@ioc.ac.ru

Поступило 4.10.2016
Принято 31.10.2016



С помощью термодинамических расчетов изучены энергетические возможности смесевых твердых ракетных топлив на основе твердых и жидких нитропроизводных азо- и азоксифуранов. Установлены количественные зависимости энергетических параметров топлива от выбранного связующего и свойств изучаемого компонента. Показано, что исследованные твердые нитрофураны могут стать основой безметаллических композиций смесевых твердых ракетных топлив со значением удельного импульса выше 263 с, а использование жидких нитрофуранов в качестве пластификаторов связующего может повысить на 2–4 с баллистическую эффективность ракетных топлив с гидридом алюминия.

Ключевые слова: нитрофуран, азогруппа, азоксигруппа, ракетное топливо, удельный импульс, энергоемкие компоненты.

В последние два десятилетия опубликован ряд работ по синтезу и исследованию свойств энергоемких соединений на основе азотистых гетероциклов, содержащих эксплозифорные группы (например, NO₂, NNO₂, азо- и азоксигруппы). Для соединений этого типа характерны положительные энтальпии образования (2500–4000 кДж/кг) и высокие плотности (1.8–2.1 г/см³). В сочетании с хорошим кислородным балансом эти свойства обеспечивают им более привлекательные эксплуатационные характеристики, чем у современных энергоемких соединений. У многих из рассматриваемых соединений приемлемые термостабильность и чувствительность к механическим воздействиям, поэтому они могут быть использованы в качестве компонентов энергоемких композиций различного назначения.¹

Перспективным классом полиазотистых энергоемких материалов являются производные фурана, содержащие азо- и азоксигруппы.² Для получения этих соединений разработаны эффективные химические^{2,3} и

электрохимические⁴ способы, сделавшие их доступными. Следует отметить, что даже производные этого класса, не содержащие нитрогрупп (например, DAAF⁵ и TATF,⁶ табл. 1), являются мощными взрывчатыми веществами.

В то время как производные азо- и азоксифуранов предлагались в ряде публикаций в качестве взрывчатых веществ,² нами найдена лишь одна работа,⁷ где рассматривается возможность использования их в качестве компонентов ракетных топлив. В то же время высокие энтальпии образования этого класса соединений (3800 кДж/кг и выше) могли бы обеспечить высокие удельные импульсы и температуры горения ракетных топлив на их основе.

Целью настоящей работы является прогнозирование энергетических возможностей смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ), скомпонованных с использованием различных нитропроизводных азо- и азоксифуранов или их более простых аналогов. Основное внимание было уделено соединениям, где несколько

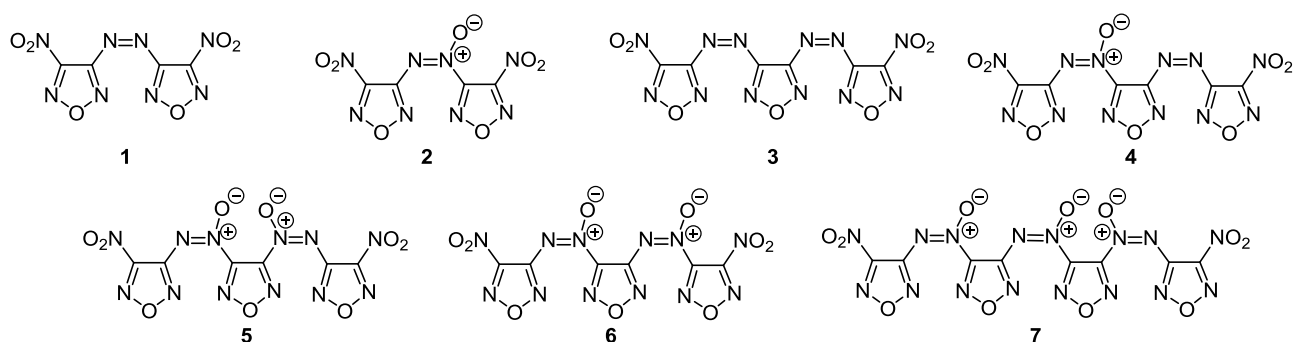


Рисунок 1. Исследуемые азо- и азоксифуразаны 1–7.

фуразановых циклов связаны мостиковыми азо- и/или азоксигруппами (рис. 1).

Для сравнения также была проведена оценка топлив на основе нитрофуразанов, не содержащих азо- или азоксигрупп (рис. 2). Свойства выбранных для исследования нитрофуразанов представлены в табл. 2. Следует отметить, что соединения 1, 2, 4, 5, 7, 9 и 10 – твердые вещества, а соединения 3, 6 и 8 – маслообразные.

Нами оценивались композиции СТРТ, содержащие твердые вещества 1, 2, 4, 5, 7, 9 или 10 в качестве основного компонента, алюминий как энергетический компонент и одно из двух типовых связующих. В качестве связующих использовали обычное углеводородное связующее (УС, $C_{73.17}H_{120}$; стандартная энтальпия образования $\Delta H_f^\circ -393$ кДж/кг; ρ 0.91 г/см³)⁸ и активное связующее (АС, $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$; $\Delta H_f^\circ -757$ кДж/кг; ρ 1.49 г/см³)⁸.

Ранее было показано,^{8,9} что чем выше суммарное значение ΔH_f° безметалльной топливной композиции,

Таблица 1. Свойства энергоемких азо- и азоксифуразанов, не содержащих нитрогрупп*

Параметр	DAAF	TATF
Брутто-формула	$C_4H_4N_8O_3$	$C_8N_{16}O_4$
α	0.3	0.25
ρ , г/см ³	1.745	1.80
ΔH_f° , ккал/моль	106.0	412.8
кДж/моль	444	1729
кДж/кг	2094	4526
V_d , м/с	7930	8150
P_{Cl} , GPa	30.6	29.5

* Принятые обозначения: α – коэффициент обеспеченности молекулы кислородом (для соединения $C_xH_yN_zO_w$ $\alpha = w/(2x + 0.5y)$), ρ – плотность соединения, ΔH_f° – энтальпия образования, V_d – скорость детонации, P_{Cl} – давление детонации

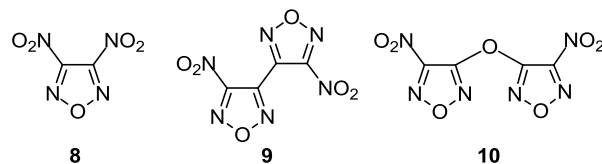


Рисунок 2. Исследуемые нитрофуразаны 8–10, не содержащие азо- и азоксигрупп.

тем меньше она нуждается во введении металла как энергетического компонента. В соответствии с этим можно прогнозировать, что для исследуемых в настоящей работе компонентов, у подавляющего большинства которых ΔH_f° существенно выше 2000 кДж/кг (табл. 2), оптимальное содержание алюминия, обеспечивающее максимальное значение удельного импульса I_{sp} , будет низким (не более 9%).

Маслообразные вещества из табл. 2 (соединения 3, 6 и 8) рассматривали как потенциальные компоненты связующего, а именно как пластификаторы к поливинилметилтетразолу¹³ при весовом соотношении пластификатора к полимеру 4:1, и сравнивали составы на базе такого связующего с аналогичными составами, но на базе стандартного связующего АС. Смеси поливинилметилтетразола с соединениями 3, 6 и 8 в массовом соотношении 1:4 представляют собой композиции со следующими суммарными характеристиками:

Таблица 2. Свойства исследуемых нитрофуразанов 1–10

Соединение	Брутто-формула	M , г/моль	ρ , г/см ³	Т. пл., °С	ΔH_f° , кДж/моль	ΔH_f° , кДж/кг	α	N, %*
1	$C_4N_8O_6$	256.1	1.73	56	705.6 ¹⁰	2755.1	0.75	43.6
2	$C_4N_8O_7$	272.1	1.82	112	648.2 ¹⁰	2382.2	0.875	41.2
3	$C_6N_{12}O_7$	352.1	1.71	Масло	1198.0 ¹⁰	3402	0.58	47.7
4	$C_6N_{12}O_8$	368.1	1.79	70–72	1158.5 ¹⁰	3147	0.67	45.6
5	$C_6N_{12}O_9$	384.1	1.89	85	1091.5 ¹⁰	2842.5	0.75	43.7
6	$C_6N_{12}O_9$	384.1	1.8	Масло	1094.0 ¹⁰	2845	0.75	43.7
7	$C_8N_{16}O_{11}$	496.2	1.88	148	1487.5 ¹¹	2977.7	0.69	45.2
8	$C_2N_4O_5$	160.1	1.62 (ж.)	–15	230.5 ¹²	1437	1.25	35
9	$C_4N_6O_6$	228.1	1.85	85	423.2 ¹⁰	1856	0.75	36.8
10	$C_4N_6O_7$	244.1	1.907	63–64	298.7 ¹⁰	1223.8	0.875	34.4

* N, % – процентное содержание азота в соединении.

а) $C_{21.141}H_{11.256}N_{33.783}O_{16.375}$ (ΔH_f° 2973 кДж/кг, ρ 1.600 г/см³);
 б) $C_{20.005}H_{11.256}N_{31.51}O_{19.216}$ (ΔH_f° 2527 кДж/кг, ρ 1.665 г/см³)
 и в) $C_{17.505}H_{11.256}N_{26.510}O_{25.466}$ (ΔH_f° 1401 кДж/кг, ρ 1.538 г/см³) соответственно.

Расчет значений удельного импульса I_{sp} (при давлениях в камере сгорания и на срезе сопла 40 и 1 атм соответственно) и температур горения T_c вели с помощью программы термодинамических равновесий ТЕРРА.¹⁴ Относительную баллистическую эффективность композиций сравнивали по значениям так называемого приведенного импульса $I_{ef}(n)$. Значения $I_{ef}(n)$ (в секундах, $n = 1$ (уравнение (1)), $n = 2$ (уравнение (2)), $n = 3$ (уравнение (3)), для первой, второй и третьей ступени ракетных систем соответственно) позволяют сравнивать топливные композиции с разными значениями I_{sp} и ρ применительно к разным ступеням многоступенчатых ракетных комплексов.¹⁵

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

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

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

Составы, содержащие алюминий, имеют потери в реальном значении I_{sp} из-за образования конденсированных продуктов сгорания. Эти потери приблизительно можно оценить в 0.22% от значения I_{sp} на каждый 1% алюминия. Для сравнения композиций с разным содержанием алюминия использовали модифицированную форму уравнения (3):

$$I_{ef}^*(3) = I_{sp} \times (1 - [Al] \times 0.0022) + 25 \times (\rho - 1.7),$$

где [Al] – содержание алюминия, %.¹⁶

Исследуя энергетику композиций, мы обращали внимание на значение объемного содержания связующего в составе СТРТ. Оно должно быть не ниже 19 об. %. При более низкой объемной доле связующего в СТРТ неотвержденная масса и/или отвержденная композиция обладают неприемлемыми физико-механическими свойствами.

Термодинамический расчет энергетических характеристик исследуемых соединений показал, что с точки зрения энергетики они очень перспективны.

Использование нитропроизводных азо- и азоксифуранов в качестве основных компонентов СТРТ. Мы начали свое исследование с оценки энергетических и баллистических характеристик СТРТ на базе твердых соединений **1**, **2**, **4**, **5**, **7**, **9** и **10** (рис. 1 и 2), свойства которых даны в табл. 3–7.

4,4'-Динитроазофуран (**1**), имея достаточно высокие значения α и ΔH_f° (табл. 2), даже в паре с УС обеспечивает достижение значений I_{sp} на уровне 250 с, тогда как его $I_{ef}(3)$ составляет 247 с (табл. 3). Однако для основного компонента со значением α на уровне 0.75 намного выгоднее использовать активное связующие АС, обладающее собственным активным кислородом ($\alpha \sim 0.53$). Действительно, бинарная композиция компонента **1** в паре с АС показывает более высокие энергетические характеристики, I_{sp} достигает 264 с, а плотность составляет 1.684 г/см³. Следует отметить, что значение I_{sp}^* этого состава выше на 2.5 с, чем I_{sp}^* типового состава, содержащего 25% гидрида алюминия, 25% АС и 50% динитрамида аммония (АДНА).¹⁷

По табл. 3 видно, что введение алюминия в состав АС + **1** незначительно увеличивает I_{sp} , но приводит к резкому увеличению T_c , которая становится неприемлемой уже при 3% Al ($T_c > 3900$ К, допустимая температура составляет 3800 К¹⁸). При этом значения I_{sp}^* и $I_{ef}(3)^*$ снижаются.

Следует отметить, что если в составах с УС даже небольшое повышение содержания связующего выше обязательных (необходимых) 19 об. % ведет к резкому падению энергетических характеристик, то в композициях с АС можно повышать объемную долю связующего (до ~ 25 %) без существенных потерь в энергетике. По данным табл. 3 (составы № 3–7) видно, что повышение доли АС от 19 до 25 об. % ведет к снижению I_{sp}^* лишь на 1.3 с, а $I_{ef}(3)^*$ – на 2 с. Это

Таблица 3. Состав и характеристики СТРТ на основе соединения **1***

№ состава	Состав СТРТ			T_c , К	d , г/см ³	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с	I_{sp}^* , с	$I_{ef}(3)^*$, с
	Доля соединения 1 , %	Связующее, мас. % (об. %)	Al, %						
1	88.9	УС, 11.1 (19.0)		3310	1.576	250.2	247.1	250.2	247.1
2	88.5	УС, 11.5 (19.6)		3266	1.571	249.2	246.0	249.2	246.0
3	83.2	АС, 16.8 (19.0)		3800	1.684	263.8	263.4	263.8	263.4
4	82.8	АС, 17.2 (19.4)		3800	1.683	263.7	263.3	263.7	263.3
5	82.0	АС, 18.0 (20.3)		3790	1.681	263.6	263.2	263.6	263.2
6	78.0	АС, 22.0 (24.7)		3750	1.671	263.0	262.3	263.0	262.3
7	75.0	АС, 25.0 (27.9)		3720	1.663	262.5	261.5	262.5	261.5
8	80.3	АС, 16.7 (19.1)	3	3910	1.703	264.8	264.8	263.0	263.1
9	78.4	АС, 16.6 (19.1)	5	3980	1.715	265.4	265.8	262.5	262.9
10	75.6	АС, 16.4 (19.1)	8	4065	1.734	266.1	266.9	261.4	262.2

* Принятые обозначения: T_c – температура горения, d – плотность СТРТ, I_{sp} – удельный импульс при давлениях в камере сгорания и на срезе сопла 40 и 1 атм соответственно, $I_{ef}(3)$ – приведенный импульс для третьей ступени, I_{sp}^* – удельный импульс с учетом потерь на двухфазность продуктов сгорания, $I_{ef}(3)^*$ – приведенный импульс для третьей ступени с учетом потерь на двухфазность продуктов сгорания.

Таблица 4. Состав и свойства СТРТ на основе соединения 2

№ состава	Состав СТРТ			T_0 , К	d , г/см ³	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с	I_{sp}^* , с	$I_{ef}(3)^*$, с
	Доля соединения 2, %	Связующее, мас. % (об. %)	Al, %						
1	89.4	УС, 10.6 (19.0)	0	3500	1.649	255.7	254.5	255.7	254.5
2	89	УС, 11 (19.6)	0	3450	1.643	254.7	253.3	254.7	253.3
3	88.4	УС, 10.6 (19.0)	1	3485	1.654	256.7	255.5	256.1	255.0
4	87.5	УС, 10.5 (19.0)	2	3500	1.660	257.9	256.9	256.7	255.7
5	86.5	УС, 10.5 (19.0)	3	3490	1.665	258.6	257.7	256.9	256.0
6	85.6	УС, 10.4 (19.0)	4	3476	1.672	258.3	257.6	256.0	255.3
7	84.6	УС, 10.4 (19.0)	5	3430	1.677	256.3	255.7	253.5	252.9
8	82.7	УС, 10.3 (18.9)	7	3320	1.688	252.9	252.6	249.0	248.7
9	83.9	АС, 16.1 (19.0)	0	3760	1.757	261.3	262.8	261.3	262.8
10	83	АС, 17 (20.0)	0	3750	1.754	261.4	262.7	261.4	262.7
11	82	АС, 18 (21.1)	0	3745	1.750	261.4	262.7	261.4	262.7
12	78	АС, 22 (25.6)	0	3715	1.735	261.6	262.5	261.6	262.5
13	75	АС, 25 (28.9)	0	3690	1.725	261.5	262.1	261.5	262.1

характерно для всех композиций с активным связующим и рассматриваемыми в настоящей работе компонентами с высокой энтальпией образования и значением α от ~0.6 до 0.8.

При замене компонента 1 на 4,4'-динитроазоксифуразан (2), т. е. при переходе от азо- к азокси-соединению, увеличивается значение α с 0.75 до 0.875, что позволяет существенно (на 5 с и выше, табл. 4) повысить значения I_{sp}^* и $I_{ef}(3)^*$ в составах с УС при его объемной доле ~19%. Это происходит несмотря на то, что ΔH_f° основного компонента при переходе от соединения 1 к азоксифуразану 2 снижается на 370 кДж/кг. В составах УС + 2, в отличие от составов УС + 1, уже наблюдается небольшой максимум в значениях I_{sp}^* и $I_{ef}(3)^*$ при добавлении 3% Al. В составах же с АС компонент 2 немного (~0.5 с в значениях I_{sp} и $I_{ef}(3)$) проигрывает компоненту 1. Тем не менее достигаемые при этом значения I_{sp} и $I_{ef}(3)$ составляют 261.3 и 262.8 с соответственно, что является очень высоким уровнем для безметалльных композиций. Улучшение механических свойств композиций за счет увеличения доли АС до 25% почти не снижает показателей эффективности (табл. 4, составы № 9–13).

Компоненты 4 и 5, содержащие три фуразановых цикла (рис. 1), имеют более низкие значения α и, наоборот, повышенные значения ΔH_f° (в расчете на единицу массы). Как и у пары фуразанов 1 и 2, у азоксипроизводного 5 более высокий показатель α и несколько сниженная ΔH_f° . Так, при переходе от соединения 4 к соединению 5 ΔH_f° уменьшается примерно на 310 кДж/кг, а α возрастает на 0.08 (табл. 5 и 6).

Бинарная композиция УС + 4 при объемном содержании УС 19% дает весьма хорошие для безметалльных составов значения I_{sp} и $I_{ef}(3)$ (~251 и ~249 с соответственно, табл. 5). Но эти значения не идут ни в какое сравнение со значениями импульсов (до ~267 с) композиций с АС. Доля АС в композиции может быть увеличена до 25% без значительных потерь в энергетике. Как видно по табл. 5, при создании композиций на основе соединения 4, так же как и на

основе рассмотренных выше соединений, введение алюминия не оказывает заметного влияния на значения I_{sp}^* и $I_{ef}(3)^*$, лишь повышает температуру горения.

Компонент 5 демонстрирует более высокую энергетическую эффективность, чем все описанные выше соединения (табл. 6). У композиций с этим компонентом наблюдаются те же закономерности, что отмечались для композиций на основе соединения 4, но достигаются более высокие показатели. Так, у составов с УС импульсы составляют ~254 с. У составов с АС I_{sp} достигает 265 с, а $I_{ef}(3)$ – 267.8 с.

Компонент 7 включает дополнительный, по сравнению с соединением 5, фуразанилдиазеноксидный фрагмент (рис. 1). В результате таких структурных изменений значение α снижается до 0.69 (для соединения 5 α 0.75), а значение ΔH_f° увеличивается на 135 кДж/кг. Как видно по табл. 7, снижение α существенно отразилось на энергетике составов УС + 7, где максимальные значения I_{sp} и $I_{ef}(3)$ не превысили 252 с, что ниже, чем у составов УС + 5 на 2.5 с. В бинарных смесях с АС по энергетике компонент 7 выигрывает у соединения 5 около 0.5 с в значениях I_{sp} и $I_{ef}(3)$.

Поскольку все твердые соединения из табл. 2–7 имеют коэффициент обеспеченности кислородом α существенно ниже, чем у неорганических окислителей (например, NH_4ClO_4 или АДНА), то была также изучена эффективность введения АДНА (ΔH_f° 1130 кДж/кг, ρ 1.82 г/см³) в композиции, где большую долю занимают твердые исследуемые нитрофуразаны. Оказалось, что добавки АДНА с точки зрения энергетике не выгодны. Повышение доли активного кислорода композиции на основе высокоэнтальпийных компонентов 1, 2, 4, 5 или 7 за счет добавки АДНА, весьма эффективного, но низкоэнтальпийного окислителя, не компенсирует потерю энергетике за счет снижения суммарного значения теплосодержания.

В сводной табл. 8 представлены данные по достигаемым значениям I_{sp} бинарных составов твердых нитрофуразанов из табл. 2–7 с 19 об. % углеводородного (УС) или активного (АС) связующих. Анализ

Таблица 5. Состав и свойства СТРТ на основе соединения 4

№ состава	Состав СТРТ			T_c , К	d , г/см ³	I_{sp} , с	$I_{et(3)}$, с	I_{sp}^* , с	$I_{et(3)}^*$, с
	Доля соединения 4, %	Связующее, мас. % (об. %)	Al, %						
1	89.2	УС, 10.8 (19.1)	0	3310	1.624	250.8	248.9	250.8	248.9
2	86.35	УС, 10.65 (19.0)	3	3130	1.641	248.6	247.1	246.9	245.5
3	83.7	АС, 16.3 (19.0)	0	3870	1.733	266.1	267.0	266.1	267.0
4	82.8	АС, 17.2 (20.0)	0	3855	1.730	265.9	266.7	265.9	266.7
5	82.0	АС, 18 (20.9)	0	3845	1.727	265.7	266.4	265.7	266.4
6	78.0	АС, 22 (25.3)	0	3790	1.714	264.6	265.0	264.6	265.0
7	75.0	АС, 25 (28.6)	0	3750	1.704	263.8	263.9	263.8	263.9
8	80.8	АС, 16.2 (19)	3	3950	1.751	267.2	268.4	265.4	266.7
9	78.9	АС, 16.1 (19)	5	4000	1.763	267.8	269.4	264.8	266.4

Таблица 6. Состав и свойства СТРТ на основе соединения 5

№ состава	Состав СТРТ			T_c , К	d , г/см ³	I_{sp} , с	$I_{et(3)}$, с	I_{sp}^* , с	$I_{et(3)}^*$, с
	Доля соединения 5, %	Связующее, мас. % (об. %)	Al, %						
1	89.75	УС, 10.25 (19.0)	0	3440	1.706	254.1	254.3	254.1	254.3
2	89.0	УС, 11 (20.2)	0	3355	1.694	252.1	251.9	252.1	251.9
3	86.8	УС, 10.2 (19.1)	3	3243	1.720	251.9	252.4	250.2	250.7
4	84.4	АС, 15.6 (19)	0	3830	1.814	265.0	267.8	265.0	267.8
5	84.0	АС, 16 (19.5)	0	3830	1.812	264.9	267.7	264.9	267.7
6	82.0	АС, 18 (21.8)	0	3810	1.803	264.6	267.2	264.6	267.2
7	78.0	АС, 22 (26.3)	0	3766	1.785	264.0	266.1	264.0	266.1
8	75.0	АС, 25 (29.7)	0	3735	1.771	263.5	265.2	263.5	265.2
9	81.5	АС, 15.5 (19.0)	3	3940	1.830	265.9	269.1	264.1	267.4
10	79.6	АС, 15.4 (19.0)	5	4010	1.841	266.4	270.0	263.5	267.1
11	76.75	АС, 15.25 (19.0)	8	4090	1.859	267.0	271.0	262.3	266.3
12	74.85	АС, 15.15 (19.0)	10	4115	1.870	266.9	271.2	261.1	265.3

Таблица 7. Состав и свойства СТРТ на основе соединения 7

№ состава	Состав СТРТ			T_c , К	d , г/см ³	I_{sp} , с	$I_{et(3)}$, с	I_{sp}^* , с	$I_{et(3)}^*$, с
	Доля соединения 7, %	Связующее, мас. % (об. %)	Al, %						
1	90.0	УС, 10 (18.5)	0	3376	1.702	251.7	251.8	251.7	251.8
2	89.7	УС, 11 (19.0)	0	3345	1.698	251.0	251.0	251.0	251.0
3	89.0	УС, 10.2 (20.2)	0	3275	1.686	249.5	249.1	249.5	249.1
4	85.0	АС, 15 (18.2)	0	3860	1.809	265.3	268.0	265.3	268.0
5	84.5	АС, 15.5 (18.8)	0	3850	1.807	265.1	267.8	265.1	267.8
6	84.0	АС, 16 (19.4)	0	3850	1.804	265.0	267.7	265.0	267.7
7	81.5	АС, 15.5 (19.0)	3	3940	1.823	266.2	269.3	264.4	267.5
8	78.6	АС, 15.4 (19.0)	6	4027	1.839	267.1	270.6	263.6	267.0
9	75.8	АС, 15.2 (18.9)	9	4060	1.857	267.1	271.0	261.8	265.7

данных табл. 8 позволяет сделать несколько выводов. Во-первых, по мере увеличения количества фуразановых циклов в основном компоненте возрастает эффективность топлив. Во-вторых, замена азогруппы на азоксигруппу существенно повышает энергетику бинарных композиций с УС и незначительно снижает эффективность бинарных композиций с АС. В-третьих, наличие азо- и азоксигрупп в структуре молекул очень важно с энергетической точки зрения. Так, расчеты показали, что в случае бинарных систем с компонентом 9, не содержащим мостиковой группы

между фуразановыми циклами, или компонентом 10, где фуразановые циклы связаны простой эфирной связью (рис. 2), наблюдается очень большой проигрыш в энергетике относительно компонентов 1 и 2 (табл. 8). Таким образом, именно сочетание нитрофуразанильных фрагментов с азо- и азоксигруппами обеспечивает показатели эффективности этой группы соединений.

Для лучшего понимания количественного влияния указанных в табл. 8 свойств (ΔH_f° , α , ρ) на энергетику бинарных безметаллических СТРТ связь максимальных достигаемых значений $I_{sp,max}$ с этими свойствами

основного компонента и типом связующего (УС или АС) может быть описана простыми математическими алгоритмами (что не требует специализированного программного обеспечения и может быть осуществлено, например, с помощью пользовательской программы SigmaPlot 8.0).

Отметим, что плотность лишь косвенно влияет на максимально достигаемое значение I_{sp} , так как мы сравниваем значения I_{sp} при заданном объемном содержании связующего, а оно зависит от плотности входящих компонентов. В первом приближении можно предположить, что эта зависимость линейная, описываемая эмпирическим уравнением (4) для каждого типа связующего:

$$I_{sp,max} = P_1 + P_2 \times \Delta H_f^\circ + P_3 \times \alpha + P_4 \times \rho. \quad (4)$$

При таком предположении данные, сведенные в табл. 8, легко обработать известным методом скорейшего спуска¹⁹ и найти параметры уравнения (4). В табл. 9 приведены параметры P_1 – P_4 для двух видов рассмотренных связующих.

Параметры эмпирической формулы (4), определенные при обработке данных по семи компонентам **1**, **2**, **4**, **5**, **7**, **9** и **10** дают достаточно точные данные по значениям $I_{sp,max}$. Так, для составов с УС расхождения между значениями из табл. 8 и полученными по формуле (4) не превышают 0.2 с. Для составов с АС расхождения составляют ± 0.3 с. В табл. 10 это продемонстрировано на примере бинарных композиций с АС.

Как наглядно демонстрирует табл. 10, получены аккуратные параметры P_1 – P_4 (R -фактор на уровне 0.98), а предложенная формула (4) реально отражает зависимость $I_{sp,max}$ от указанных свойств основного компонента. Очевидно, формула будет пригодна для быстрого описания характеристик составов и на базе других схожих по строению основных компонентов.

Бросается в глаза разница в параметре P_3 , корректирующего вклад кислородного баланса, который при смене связующего изменяется почти на порядок. Для составов с УС уменьшение значения α только на 0.1 снизит энергетику состава (значение $I_{sp,max}$) на ~ 6.5 с. С другой стороны, энергетика состава с АС при такой замене снижается лишь менее чем на 1 с. То есть очевидна важность значения α основного компонента для повышения энергетики именно в составах с УС.

Большая разница в параметрах P_4 , корректирующих вклад плотности компонентов, для составов с УС и АС подтверждает описанные выше закономерности о том, что значения I_{sp} составов с низкоплотным УС резко падают с ростом его объемной доли. Напротив, для

Таблица 9. Параметры P_1 – P_4 уравнения (4), рассчитанные по данным для составов со всеми семью твердым компонентам **1**, **2**, **4**, **5**, **7**, **9** или **10** при 19 об. % связующего

Параметр	Для составов с УС	Для составов с АС
P_1	138.6	231.5
P_2	0.0119	0.00807
P_3	64.89	7.035
P_4	17.46	2.608

Таблица 8. Максимально достигаемые значения I_{sp} для бинарных композиций соединений **1**, **2**, **4**, **5**, **7**, **9**, и **10** со связующим (содержание связующего 19 об. %). Указанные значения I_{sp} достигаются при температурах горения ниже 3800 К

Основной компонент	ΔH_f° , кДж/кг	α	ρ , г/см ³	$I_{sp,max}$, с (с УС)	$I_{sp,max}$, с (с АС)
1	2755.1	0.75	1.73	250.2	263.8
2	2382.2	0.875	1.82	255.7	261.3
4	3147	0.67	1.79	250.8	266.1
5	2842.5	0.75	1.89	254.1	265
7	2977.7	0.69	1.88	251.7	265.1
9	1856	0.75	1.85	241.9	256.4
10	1223.8	0.875	1.907	243.1	252.6

составов с весьма плотным АС это падение очень незначительно.

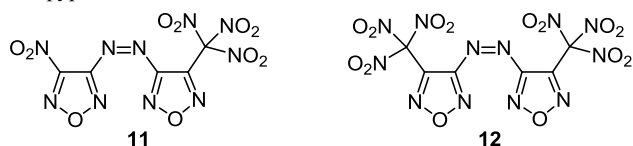
Следует отметить, что формула (4) не является универсальной и применимой к любым СНО-компонентам. Вероятно, ее относительную надежность можно ожидать лишь для СНО-соединений со значениями ΔH_f° , α и ρ , находящимися в исследованных диапазонах ($+1300 < \Delta H_f^\circ < +3150$ кДж/кг, $0.7 < \alpha < 0.9$ и $1.7 < \rho < 1.9$ г/см³). Для проверки этого предположения применимость формулы (4) была оценена на двух гипотетических компонентах (табл. 11), некоторые характеристики которых (в первую очередь α) выходят за рамки указанных диапазонов.

Действительно, расчеты показали, что при использовании стандартного метода расчета¹⁴ компонент **11** (табл. 11), являющийся полностью сбалансированным (α 1), в паре с 19 об. % УС (10.4 мас. %) имеет I_{sp} 259.2 с, тогда как значение I_{sp} , рассчитанное по формуле (4), равно 260.7 с. То есть ошибка составляет 1.5 с. В паре с 19 об. % АС (15.8 мас. %) компонент **11** по стандартной оценке показывает значение I_{sp} 258.0 с, а по формуле (4) – 260.0 с, то есть ошибка составляет 2.0 с.

Для компонента **12** (табл. 11), являющегося окислителем с избыточным содержанием кислорода (α 1.17), ошибки более высокие. Для бинарной композиции этого компонента с 19 об. % УС (10.05 мас. %) значение I_{sp} , рассчитанное стандартным методом, составляет 261.8 с, тогда как формула (4) дает значение 268.0 с.

Таблица 10. Разности в значениях $I_{sp,max}$ бинарных композиций основного компонента с 19 об. % АС, полученные путем термодинамического расчета по программе ТЕРРА ($I'_{sp,max}$) и по эмпирической формуле (4) ($I''_{sp,max}$)

Компонент	$I'_{sp,max}$	$I''_{sp,max}$	$I'_{sp,max} - I''_{sp,max}$
1	263.8	263.5	0.3
2	261.3	261.6	-0.3
4	266.1	266.3	-0.2
5	265	264.6	0.4
7	265.1	265.3	-0.2
9	256.4	256.6	-0.2
10	252.6	252.5	0.1

Таблица 11. Свойства тринитрометильные производных азофурананов **11**, **12**

Параметр	11	12
Брутто-формула	C ₅ N ₁₀ O ₁₀	C ₆ N ₁₂ O ₁₄
α	1	1.17
ρ , г/см ³	1.86	1.93
ΔH_f° , ккал/моль	176.5	184.6
кДж/моль	490	398
кДж/кг	2053	1666

То есть ошибка достигает 6.2 с. В паре с 19 об. % АС (15.35 мас. %) компонент **12** при стандартном расчете показывает значение I_{sp} 253.3 с. Оценка I_{sp} по формуле (4) завышает показатели на 4.9 с (I_{sp} 258.2 с).

То, что эффективность компонента **12** плохо описывается формулой (4), очевидно, объясняется существенным выпадением значения его α из указанного диапазона применимости этой формулы ($0.7 < \alpha < 0.9$). Значение α компонента **11** не столь значительно отклоняется от указанного диапазона. В результате ошибка в оценке I_{sp} существенно ниже, чем у компонента **12**. Тем не менее и в этом случае погрешность при переходе от стандартного метода к простой эмпирической формуле (4) несколько выше, чем у компонентов **1**, **2**, **4**, **5**, **7**, **9** и **10**.

Использование нитропроизводных азо- и азокси-фурананов в качестве пластификаторов СТРТ. Маслообразные компоненты **3**, **6** и **8** можно рассматривать в качестве пластификаторов активного связующего (АС). АС в составах, рассмотренных выше, представляло собой смесь поливинилметилтетразол (ПВМТ) – нитроглицерин – 2,4-динитро-2,4-диазапентан, 1:2.8:1.2.⁸ Для оценки эффективности замены жидких компонентов этого связующего на соединения **3**, **6** или **8** были рассмотрены связующие на основе ПВМТ с каждым из указанных жидких нитрофурананов при массовом соотношении 1:4, то есть аналогичном предыдущему АС. В табл. 12 дано сравнение энергетических показателей составов, включающих 25% гидрида алюминия, 50% АДНА и 25% обычного АС, или связующих состоящих из ПВМТ, пластифицированных нитрофурананами **3**, **6** и **8** в аналогичном массовом соотношении.

По табл. 12 видно, что при такой замене достигается существенный выигрыш в значениях I_{sp}^* и $I_{ef}^*(3)$. Этот прирост в значении $I_{ef}^*(3)$ достигается как за счет повышенного значения I_{sp}^* , так и за счет более высокой плотности СТРТ, обеспечиваемой введением компонентов **3** и **6** (табл. 2), более плотных по сравнению с нитроглицерином (d 1.60 г/см³) и 2,4-динитро-2,4-диазапентаном (d 1.49 г/см³).

Таким образом, применение нитропроизводных азо- и азоксифурананов в СТРТ дает прирост энергетики как при использовании их в качестве основных твердых компонентов (компоненты **1**, **2**, **4**, **5**, **7**, **9** и **10**), так и в

качестве пластификаторов связующего (на примере активного связующего в составах с гидридом алюминия) для замены смеси нитроглицерина с 2,4-динитро-2,4-диазапентаном.

Возникает вопрос – повысится ли еще энергетика СТРТ, если объединить два вышеописанных приема, то есть создать топливную композицию, в которой нитропроизводные азо- и азоксифурананов будут выступать и в качестве основного конденсированного компонента, и в качестве пластификатора полимера в связующем? Для ответа на этот вопрос был проведен расчет энергетических характеристик композиции, где в качестве основного компонента использовано соединение **7**, а для пластификации ПВМТ взят компонент **6** (табл. 13, состав № 2). Так же, как и для всех вышеописанных СТРТ, содержание связующего составляет 19 об. %, а соотношение ПВМТ с компонентом **6** равно 1:4, что соответствует композиции из 84.5% компонента **7**, 3.45% ПВМТ и 13.8% компонента **6**.

Табл. 13 ясно демонстрирует, что состав, где в качестве пластификатора использовано соединение **6** (состав № 2), имеет значения I_{sp} и $I_{ef}(3)$ немного ниже, чем аналогичный состав на базе обычного активного связующего АС (состав № 1). Более того, при использовании пластификатора **6** температура горения T_c повышается более чем на 100 К и становится неприемлемой. То есть замена обычного пластификатора на соединение **6** не повышает энергетику композиции. Но никакого парадокса в этом нет. Когда и основной твердый компонент, и подавляющая часть связующего состоят из высокоэнтальпийных безводородных компонентов, композиция характеризуется очень низким содержанием водорода (для состава № 2 из табл. 13, всего ~0.2%). А это, как известно, очень негативно сказывается на значении I_{sp} и заметно повышает температуру горения.²⁰

Следует отметить, что создание СТРТ – это очень сложная многофункциональная задача, так как составы должны иметь не только высокие энергетические

Таблица 12. Энергетические характеристики составов 25% гидрид алюминия, 50% АДНА, 25% связующее (5% ПВМТ с 20% пластификатора)

Пластификатор	T_c , К	ρ , г/см ³	I_{sp}	I_{sp}^*	$I_{ef}^*(3)$
Нитроглицерин– 2,4-динитро- 2,4-диазапентан, 7:3	3550	1.64	276	262.3	260.8
3	3660	1.659	280.0	266.2	265.1
6	3690	1.675	279.9	266.0	265.4
8	3700	1.640	278.3	264.5	263.0

Таблица 13. Сравнение составов СТРТ на основе компонента **7** с разными связующими

№ состава	Состав СТРТ		T_c , К	ρ , г/см ³	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с
	Доля соединения 7 , %	Связующее, мас. % (об. %)				
1	84.5	АС, 15.5 (18.8)	3850	1.807	265.1	267.8
2	82.5	ПВМТ + 6 , 17.25 (19.1)	3970	1.839	263.8	267.3

характеристики, но и удовлетворять массу других требований (достаточный уровень химической и термической стабильности, приемлемую чувствительность к механическим воздействиям и др.), соответствие которым определяется на следующих этапах исследований. Теоретическая оценка энергетических характеристик позволяет на начальном этапе отсеять неперспективные компоненты. Это сокращает ресурсозатратные экспериментальные исследования.

Таким образом показано, что нитропроизводные азо- и азоксифуранов могут быть использованы как компоненты перспективных смесевых твердых ракетных топлив. Так, в бинарных композициях таких топлив на базе твердых нитрофуранов и активного связующего можно достигнуть значений удельного импульса 264–266 с. Показана перспективность использования жидких нитропроизводных азо- и азоксифуранов в качестве пластификаторов связующего, вместо пластификатора на базе нитроглицерина, обеспечивающих увеличение удельного импульса ракетных топлив с гидридом алюминия на 2–4 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа "Фундаментальные основы технологий двойного назначения в интересах национальной безопасности", проект "Исследование новых подходов к созданию высокоэнергетических соединений повышенной эффективности") и Российского научного фонда (проект РНФ 14-13-01153).

Список литературы

- (a) Powell, I. J. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, *41*, 409. (b) Politzer, P.; Murray, J. S. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, *41*, 414. (c) Zeman, S.; Jungová, M. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, *41*, 426. (d) Pagoria, P. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, *41*, 452. (e) Klapötke, T. M.; Witkowski, T. G. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, *41*, 470. (f) Gao, H.; Shreeve, J. M. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 56271.
- (a) An, L.; Yu, Q.; Sun, C. *Asian J. Chem.* **2013**, *25*, 8991. (b) Wei, H.; Zhang, J.; He, C.; Shreeve, J. M. *Chem.–Eur. J.* **2015**, *21*, 8607. (c) Yu, Q.; Wang, Z.; Wu, B.; Yang, H.; Ju, X.; Lu, C.; Cheng, G. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 8156. (d) Zhang, J.; Shreeve, J. M. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12887. (e) Stepanov, A. I.; Sannikov, V. S.; Dashko, D. V.; Roslyakov, A. G.; Astrat'ev, A. A.; Stepanova, E. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 350. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, *51*, 350.] (f) Wu, X.; Chu, Y.; Zheng, C.; Wang, T.; Lei, W.; Wang, F.; Xia, M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 760. [Химия гетероцикл. соединений **2015**, *51*, 760.]
- Sheremetev, A. B.; Makhova, N. N.; Friedrichsen, W. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2001**, *78*, 65.
- Sheremetev, A. B.; Lyalin, B. V.; Kozeev, A. M.; Palysaeva, N. V.; Struchkova, M. I.; Suponitsky, K. Yu. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 37617.
- (a) Солодюк, Г. Д.; Болдырев, М. Д.; Гидаспов, Б. В.; Николаев, В. Д. *Журн. орган. химии* **1981**, 861. (b) Chavez, D.; Hill, L.; Hiskey, M.; Kinkead, S. *J. Energ. Mater.* **2000**, *18*, 219. (c) Sinditskii, V. P.; Vu, M. C.; Sheremetev, A. B.; Aleksandrova, N. S. *Thermochimica Acta* **2008**, *473*, 25. (d) Li, J.-Z.; Wang, B.-Z.; Fan, X.-Z.; Wei, H.-J.; Fu, X.-L.; Zhou, C.; Huo, H. *Def. Technol.* **2013**, *9*, 153. (e) Koch, E.-C. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, *41*, 526.
- (a) Batog, L. V.; Konstantinova, L. S.; Éman, V. E.; Sukhanov, M. S.; Batsanov, A. S.; Struchkov, Yu. T.; Lebedev, O. V.; Khmel'nitskii, L. I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1996**, *32*, 352. [Химия гетероцикл. соединений **1996**, 406.] (b) Sheremetev, A. B.; Kulagina, V. O.; Batog, L. V.; Lebedev, O. V.; Yudin, I. L.; Pivina, T. S.; Andrianov, V. G.; Starchenkov, I. B. In *Proceedings of the 22nd International Pyrotechnics Seminar*; Fort Collins, 1996, p. 377. (c) Batog, L. V.; Konstantinova, L. S.; Rozhkov, V. Yu.; Lebedev, O. V.; Epishina, M. A.; Makhova, N. N.; Ovchinnikov, I. V.; Khmel'nitskii, L. I. In *Energetic Materials. Production, Processing and Characterization, 29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, June 30 – July 3, 1998*; Fraunhofer ICT: Pfnzntal, 1998, p. 55-1. (d) Li, Z.-X.; Tang, S.-Q.; Wang, W.-J. *Hanneng Cailiao (Chin. J. Energ. Mater.)* **2007**, *15*, 6. (e) Suponitsky, K. Yu.; Lyssenko, K. A.; Ananyev, I. V.; Kozeev, A. M.; Sheremetev, A. B. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 4439.
- Chassaing, A.; Finck, B. US Patent 5747729.
- Lempert, D.; Nechiporenko, G.; Manelis, G. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2006**, *3*(4), 73.
- Lempert, D. B.; Nechiporenko, G. N.; Dolganova, G. P. *Chem. Phys. Rep.* **1998**, *17*, 1333. [Хим. физика **1998**, *17*(7), 87.]
- Sheremetev, A. B.; Kulagina, V. O.; Aleksandrova, N. S.; Dmitriev, D. E.; Strelenko, Yu. A.; Lebedev, V. P.; Matyushin, Yu. N. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1998**, *23*, 142.
- Sheremetev, A. B.; Kulagina, V. O.; Batog, L. V.; Lebedev, O. V.; Yudin, I. L.; Pivina, T. S. In *Proceedings of 22nd International Pyrotechnics Seminar, Colorado, USA, July 15–19, 1996*, p. 377.
- Pivina, T. S.; Sukhachev, D. V.; Evtushenko, A. V.; Khmel'nitskii, L. I. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1995**, *20*, 5.
- (a) Levchik, S. V.; Bol'vanovich, E. E.; Lesnikovich, A. I.; Ivashkevich, O. A.; Gaponik, P. N.; Vyazovkin, S. V. *Thermochimica Acta* **1990**, *168*, 211. (b) Lesnikovich, A. I.; Levchik, S. V.; Ivashkevich, O. A.; Bolvanovich, E. E.; Gaponik, P. N.; Korsunskii, B. L.; Kurmaz, S. V.; Larikova, T. S.; Nedelko, V. V. *Thermochimica Acta* **1993**, *215*, 303. (c) Ha, H.; Cao, Y.; Sun, Z.; Huang, H. *Hanneng Cailiao (Chin. J. Energ. Mater.)* **2011**, *19*, 152.
- Трусов, Б. Г. В сб. *Тезисы докладов XIV Международной конференции по химической термодинамике*; НИИ химии СПбГУ: СПб., 2002, с. 483.
- Павловец, Г.; Цуцуран, В. *Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив*; Издательство Министерства обороны: Москва, 2009, с. 408.
- (a) Nechiporenko, G. N.; Lempert, D. B. *Chem. Phys. Rep.* **1998**, *17*, 1927. [Хим. физика **1998**, *17*(10), 93]. (b) Lempert, D. B.; Nechiporenko, G. N.; Soglasnova, S. I. *Russ. J. Phys. Chem. B* **2008**, *2*, 1927. [Хим. физика **2008**, *27*(12), 28].
- Lempert, D. B.; Nechiporenko, G. N.; Soglasnova, S. I. *Chem. Phys. Rep.* **1999**, *18*, 1751. [Хим. физика **1999**, *18*(9), 86.]
- Лемперт, Д. Б.; Дорофеенко, Е. М.; Сogласнова, С. И. В сб. *Тезисы докладов V Всероссийской научно-технической конференции "Фундаментальные основы баллистического проектирования – 2016"*; 27 июня – 1 июля 2016 г., БГТУ "Военмех": Санкт-Петербург, 2016, с. 132.
- Васильев, Ф. П. *Численные методы решения экстремальных задач*; Наука: Москва, 1988.
- (a) Lempert, D. B.; Nechiporenko, G. N.; Soglasnova, S. I. *Combust., Explos. Shock Waves* **2009**, *45*, 160. [Физика горения и взрыва **2008**, *45*(2), 58.] (b) Lempert, D. B.; Dorofeenko, E. M.; Soglasnova, S. I.; Nechiporenko, G. N. *Combust., Explos. Shock Waves* **2012**, *48*, 424. [Физика горения и взрыва **2012**, *48*(4), 58.] (c) Lempert, D. B.; Dorofeenko, E. M.; Soglasnova, S. I.; Matveev, A. A. *Russ. J. Phys. Chem. B* **2016**, *10*, 628. [Хим. физика **2016**, *35*(7), 44.]