

УДК 541.11:547.235.5

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЯДА ГИПОТЕТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗОЛА КАК КОМПОНЕНТОВ СМЕСЕВЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

И. Ю. Гудкова, В. П. Косилко, Д. Б. Лемперт

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, lempert@icp.ac.ru

С помощью термодинамических расчетов изучены энергетические возможности композиций на основе ряда гипотетических производных тетразола с очень высоким массовым содержанием азота ($73 \div 75$ %). Установлены количественные зависимости энергетических параметров смесевых твердых ракетных топлив от природы высокоэнтальпийного полиазотистого окислителя и наличия металла в составе композиции.

Ключевые слова: производные тетразола, ракетное топливо, удельный импульс, окислитель, связующее.

DOI 10.15372/FGV20190104

ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько десятилетий наблюдается бурный рост числа работ по исследованию возможностей получения новых высокоэнтальпийных полиазотистых соединений различного строения [1–11], которые могли бы служить компонентами высокоэнергетических композиций (взрывчатые вещества, пороха, ракетные топлива). Поскольку синтез многих перспективных соединений весьма сложно осуществить, более того, возможность существования многих из них на сегодня весьма призрачна, то, прежде чем направлять усилия на синтез новых соединений, следует предварительно провести оценку их эксплуатационных характеристик, в первую очередь энтальпии образования и плотности, от которых зависят другие свойства. Разработано множество методов прогнозирования этих свойств исходя из предполагаемой химической структуры [12–20].

В последнее время синтезированы новые высокоэнергетические соединения на базе производных тетразола — как молекулярные соединения, так и соли. Эти соединения богаты

азотом и содержат малые количества водорода и углерода [20–27]. В одной из последних работ [28] рассмотрены пять на сегодня еще не синтезированных соединений из класса производных тетразола I–V (рис. 1), оценены некоторые их свойства. Приведенные в [28] расчетные данные как по энтальпии образования, так и по плотности и чувствительности вполне могут оказаться весьма спорными (как и все оценочные величины, тем более для реально еще не полученных соединений), но в настоящей работе мы их принимаем лишь как первое приближение.

Интересной особенностью этих соединений, пусть пока еще совсем гипотетических, отличающей их от множества других полиазотистых высокоэнтальпийных органических соединений, является чрезвычайно высокое массовое содержание азота ($62 \div 75$ %), в то время как большинство широко исследуемых сегодня полиазотистых высокоэнтальпийных органических соединений (динитразофуросан, нитропроизводные азо- и азоксифуразанов, пиразолов, триазолов и множество других) содержат, как правило, до $40 \div 45$ (мас.) % азота.

Разумеется, нет никакой гарантии, что реальные параметры соединений I–V окажутся именно такими, как оценено авторами [28]. Более того, сама возможность реального существования таких структур многим экспертам может показаться весьма проблематичной, но все же пока будем опираться на полученные в [28] данные, чтобы понять, к чему может

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по теме «Создание высокоэнергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем» при финансовой поддержке программой Президиума РАН «Фундаментальные основы прорывных технологий...» (тема «Разработка твердых топлив и горючих для газогенераторов...»).

© Гудкова И. Ю., Косилко В. П., Лемперт Д. Б., 2019.

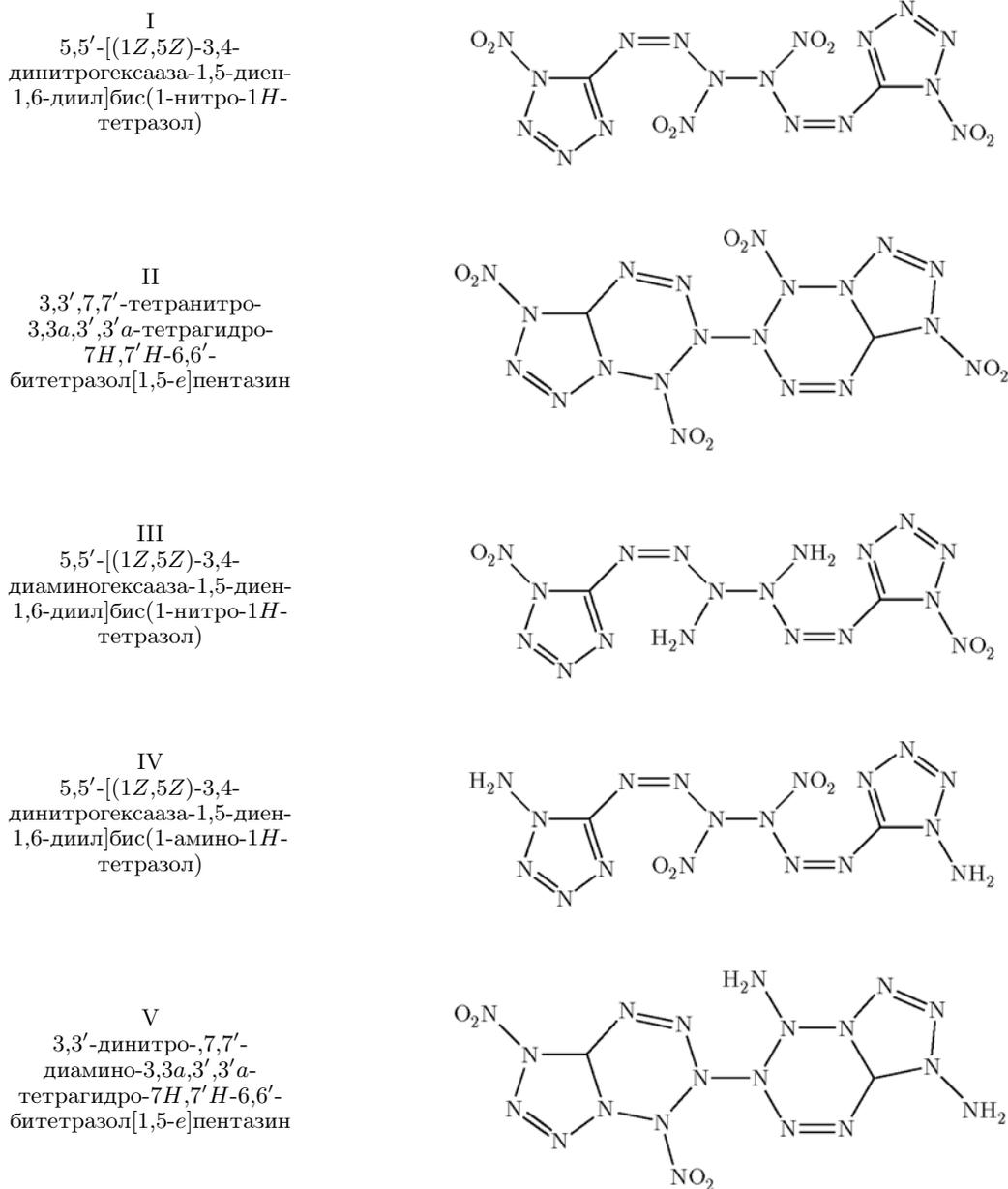


Рис. 1. Структурные формулы соединений I–V

привести повышение доли азота до 75 % в соединениях такого класса, если энтальпия образования достигнет 3000 кДж/кг и выше. Энтальпия образования соединений I–V в работе [28] оценена именно на уровне ≈ 3000 кДж/кг (табл. 1), оценочные значения плотности тоже достаточно высокие ($1.84 \div 1.95$ г/см³). Соединения I–V, если когда-нибудь будут получены, могли бы рассматриваться в качестве компонентов энергоемких композиций, и в настоящей

статье приведены оценки энергетических характеристик смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ), содержащих в качестве основного компонента соединения I–V.

Однако главной целью настоящей работы является не столько оценка энергетических возможностей СТРТ, скомпонованных на основе пяти гипотетических соединений I–V, сколько исследование обнаруженного в данной работе феномена, а именно: при очень высоком

Таблица 1

Расчетные свойства исследуемых соединений I–V

Соединение	Брутто-формула	ρ , г/см ³ [28]	ΔH_f^0 , кДж/моль [28]	$(\Delta H_f^0)_{st}$, кДж/кг	N, %	α
I	C ₂ N ₁₈ O ₈	1.95	1 210	2 995	62.4	2.00
II	C ₂ H ₂ N ₂₀ O ₈	1.92	1 274	2 935	64.5	1.60
III	C ₂ H ₄ N ₁₈ O ₄	1.84	1 036	3 012	73.3	0.67
IV	C ₂ H ₄ N ₁₈ O ₄	1.86	1 036	3 012	73.3	0.67
V	C ₂ H ₆ N ₂₀ O ₄	1.90	1 100	2 941	74.9	0.60

Примечания. ρ — плотность, ΔH_f^0 — энтальпия образования, $(\Delta H_f^0)_{st}$ — стандартная энтальпия образования, N — содержание азота в соединении, α — коэффициент обеспечения молекулы кислородом (для соединения C_xH_yN_zO_w $\alpha = 2w/(4x + y)$)

содержании азота в энергоемком соединении дополнительное введение алюминия в композицию перестает повышать удельный импульс СТРТ при энтальпии образования энергоемкого соединения намного выше, чем в составах с энергоемкими соединениями с «обычным» (до 40 %) содержанием азота.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе [28] приведены значения удельного импульса I_{sp} , достигаемые соединениями I–V. Однако, мало того что оценка проводилась по эмпирическим формулам [29, 30], расчет выполнен только для случая, когда исследуемое соединение является единственным компонентом рецептуры. По такой величине I_{sp} бессмысленно оценивать перспективы какого-либо вещества как компонента смесового топлива, поскольку невозможно создать СТРТ без полимерного связующего в количестве не ниже заданного. Кроме того, в СТРТ всегда оптимизируют соотношение компонентов для достижения оптимальной баллистической эффективности [31]. Если оценивать энергетические свойства компонентов СТРТ так, как это сделано в работе [28], то окажется, что динитрамид аммония (так называемый окислитель АДНА) — практически наихудший из имеющихся окислителей, хотя на самом деле всё наоборот.

В настоящей статье приведена небольшая часть рассчитанных нами предварительных оценок энергетических характеристик композиций, содержащих соединения I–V в качестве основного компонента, а в качестве связующего использующих одно из двух типовых — обычное углеводородное связующее

(УС, C_{72.15}H_{119.21}O_{0.68}, стандартная энтальпия образования $(\Delta H_f^0)_{st} = -393$ кДж/кг, $\rho = 0.92$ г/см³ [32]) и активное связующее (АС, C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}, $(\Delta H_f^0)_{st} = -757$ кДж/кг, $\rho = 1.49$ г/см³ [32]).

Расчеты удельного импульса I_{sp} и температуры в камере сгорания T_c (при давлении в камере сгорания и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно) проводили с помощью программы расчета высокотемпературных химических равновесий TERRA [33].

Поскольку составы, содержащие алюминий, имеют потери в реальном значении I_{sp} из-за наличия конденсированной фазы в продуктах сгорания и величина этих потерь оценивается 0.22 % I_{sp} на 1 % алюминия [34], то в данной работе энергетические параметры разных композиций сравниваются по величине удельного импульса с учетом двухфазных потерь $I_{sp}^* = I_{sp}(1 - 0.0022[Al])$ [34], где [Al] — содержание алюминия в композиции, %.

Поскольку СТРТ должно содержать полимерное связующее, обеспечивающее достижение удовлетворительных реологических свойств неотвержденной топливной массы и физико-механических характеристик отвержденного заряда в количестве не ниже 18 ÷ 19 (об.) %, то значения I_{sp} и T_c рассчитывали для композиций с объемным содержанием связующего, близким к 18 ÷ 19 %.

Забегая вперед, мы вынуждены отметить, что на первом этапе исследования был обнаружен неизвестный ранее феномен: при высоком (до 65 ÷ 75 %) содержании азота в основном компоненте, при энтальпии его образования около 3 000 кДж/кг и даже несколько вы-

Таблица 2

Энергетические характеристики композиций на основе
УС и одного из окислителей (I или II)

Основной компонент	Содержание основного компонента, (мас.) %	УС, %		ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с
		по массе	по объему			
I	90.6	9.4	18.0	1.764	3 651	262.7
	90.5	9.5	18.2	1.763	3 648	262.5
	90.0	10	19.1	1.754	3 629	261.8
II	91.0	9.0	17.0	1.734	3 548	261,0
	90.4	9.6	18.0	1.724	3 505	259.2
	90.0	10.0	18.7	1.717	3 475	258.4

ше введение небольшого количества алюминия в композицию все еще немного повышает I_{sp} , чего не наблюдается в случае компонентов с тем же значением ΔH_f^0 , но содержащих азот в «обычных» количествах (до 40 ÷ 45 %). Для детального выяснения механизма этого явления были рассмотрены три ряда также гипотетических соединений, у которых варьировали энтальпию образования, массовую долю азота, коэффициент обеспеченности молекулы кислородом α (для молекулы брутто-формулы $C_xH_yN_zO_w$ $\alpha = 2w/(4x + y)$). В качестве базовых взяты компоненты $C_6N_xO_8$ ($\alpha = 0.667$), $C_6N_xO_9$ ($\alpha = 0.75$) и $C_4N_xO_8$ ($\alpha = 1.0$) — по пять соединений с каждым значением α , в которых при изменении x от 8 до 17 массовая доля азота в молекуле возрастала примерно от 35 до 75 %. Энтальпию образования соединений всех 15 брутто-формул варьировали в диапазоне $\Delta H_f^0 = 1000 \div 4000$ кДж/кг с шагом 1000 кДж/кг.

Были рассчитаны удельные импульсы следующих составов: 15 % АС + АI (до 10 %) + каждый из 60 вышеописанных гипотетических компонентов (15 брутто-формул с четырьмя значениями ΔH_f^0 каждая). Отметим, что если принять плотность этих компонентов равной 1.80 ÷ 1.85 г/см³, то в композициях с массовым содержанием АС 15 % объемное содержание связующего будет близко к 18 %.

2. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все исследуемые соединения из групп I–V имеют близкие значения ΔH_f^0 , отличающиеся от 3000 кДж/кг не более чем на 60 кДж/кг, но

существенно различные значения α : для соединений I и II $\alpha \gg 1$, тогда как для соединений III–V $\alpha \approx 0.60 \div 0.67$. Соединения с высоким коэффициентом обеспечения молекулы кислородом, например $\alpha > 1.2$, наиболее эффективны при использовании в сочетании с УС, особенно если речь идет о рецептурах, не содержащих алюминия [35].

Было показано, что в бинарной композиции I максимальный удельный импульс обеспечивается примерно при 15 (об.) % УС, в бинарной композиции II — при 11 (об.) % УС, что естественно, так как соединение II характеризуется меньшим коэффициентом α . Если учитывать условие, что объемное содержание связующего должно быть не ниже 18 ÷ 19 %, то можно достигнуть значений $I_{sp} = 262.5$ и 259 с (здесь и везде по тексту указаны величины при давлении в камере сгорания и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно) для бинарных составов с I и II соответственно (табл. 2). Это очень высокие удельные импульсы для безметаллических композиций; например, для бинарной системы перхлорат аммония + УС при объемном содержании последнего 18 % он равен $I_{sp} \approx 240$ с. Температуры горения композиций I + УС и II + УС во всем диапазоне содержания УС 15 ÷ 25 (об.) % лежат в приемлемой области ($T_c \leq 3700$ К).

Соединения III–V с УС при $\alpha = 0.60 \div 0.67$ не должны быть эффективными. Действительно, было показано, что бинарные композиции на базе любого из этих окислителей при объемном содержании УС не ниже 18 % характеризуются очень низким удельным импульсом на уровне $I_{sp} = 231$ с.

В табл. 3 приведены характеристики

Таблица 3

Энергетические характеристики композиций на основе АС и одного из окислителей (III, IV или V)

Основной компонент	АС, %		ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с
	по массе	по объему			
III	14.0	16.7	1.781	3 391	251.8
	14.5	17.3	1.779	3 387	251.7
	15.0	17.9	1.777	3 383	251.6
	16.0	19.0	1.773	3 375	251.4
	17.0	20.2	1.769	3 368	251.2
IV	13.0	15.7	1.802	3 398	252.0
	14.0	16.9	1.798	3 390	251.8
	15.0	18.1	1.793	3 383	251.6
	16.0	19.2	1.789	3 375	251.4
	20.0	23.8	1.772	3 344	250.6
V	13.0	16.0	1.834	3 260	249.3
	14.0	17.2	1.830	3 253	249.1
	15.0	18.4	1.825	3 246	248.9
	16.0	19.5	1.820	3 239	248.7
	20.0	24.2	1.801	3 210	247.9

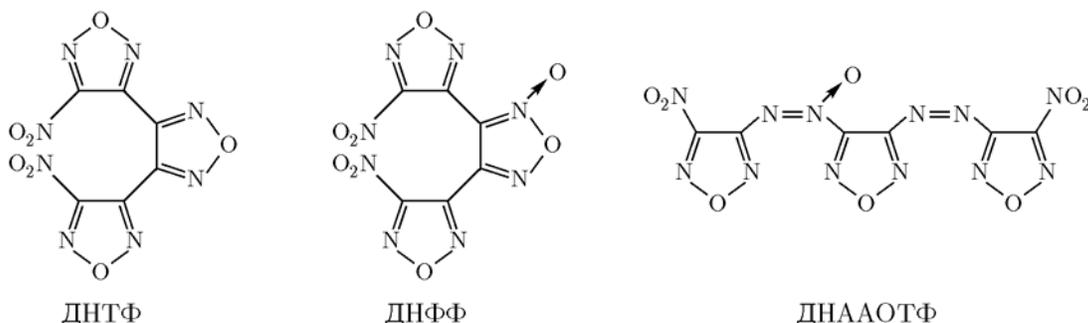


Рис. 2. Структурные формулы ДНТФ, ДНФФ и ДНААОТФ

бинарных композиций окислителей III–V с АС. Видно, что удельный импульс I_{sp} этих композиций существенно ниже, чем у окислителей I или II с УС. При повышении объемной доли АС от нуля до 20 % значения I_{sp} падают практически линейно. Для бинарных композиций АС + III, АС + IV и АС + V при условии, что объемное содержание связующего не ниже 18 %, достигаются значения $I_{sp} = 251.5$, 251.5 и 249 с. Эти величины существенно ниже тех, которые можно обеспечить на базе того же АС и таких

известных соединений (рис. 2), как бис(4'-нитрофуразан-3'-ил)фуразан (ДНТФ) и 3,4-бис(4'-нитрофуразан-3'-ил)фуроксан (ДНФФ) [36] или 3-(4-нитрофуразан-3-NNO-азокси)-4-(4-нитрофуразан-3-азо)фуразан (ДНААОТФ) [35]. В табл. 4 приведены данные по удельному импульсу с учетом двухфазных потерь для безметалльных композиций на базе окислителей III–V, ДНТФ, ДНФФ и ДНААОТФ.

Рассмотрим, как изменяются энергетические характеристики при введении алюминия в обсуждавшиеся выше композиции. Известно,

Таблица 4

Максимально достижимый удельный импульс в безметалльных композициях на базе активного связующего и одного из соединений (III, IV, V, ДНФФ, ДНТФ или ДНААОТФ) в качестве основного компонента при объемной доле связующего не ниже 18 %

Основной компонент				I_{sp}^* , с
Соединение	Брутто-формула	ΔH_f^0 , кДж/кг	N в окислителе, %	
III	$C_2H_4N_{18}O_4$	3 012	73.3	251.6
IV	$C_2H_4N_{18}O_4$	3 012	73.3	251.6
V	$C_2H_6N_{20}O_4$	2 941	74.9	248.9
ДНФФ	$C_6N_8O_8$	2 036.6 [36]	35.9	258.0
ДНТФ	$C_6N_8O_7$	2 236.5 [36]	37.8	254.7
ДНААОТФ	$C_6N_{12}O_8$	3 147 [40]	45.6	266.0

Таблица 5

Энергетические характеристики композиций на основе алюминия, 18 (об.) % УС и одного из окислителей I или II

Композиция	Al, %	УС, %		ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	I_{sp}^* , с
		по массе	по объему				
$C_2N_{18}O_8$ (I)	0	9.4	18.0	1.764	3 650	262.7	262.7
	2	9.4	18.1	1.773	3 710	263.8	262.7
	4	9.3	18.0	1.784	3 780	264.9	262.6
	6	9.3	18.1	1.793	3 825	265.6	262.1
	8	9.2	18.0	1.804	3 845	266.1	261.4
	10	9.1	18.0	1.815	3 825	265.1	259.3
	12	9.1	18.1	1.825	3 760	259.5	252.7
$C_2H_2N_{20}O_8$ (II)	0	9.6	18.1	1.724	3 500	259.2	259.2
	2	9.6	18.1	1.733	3 555	260.9	259.8
	4	9.5	18.0	1.744	3 610	262.6	260.3
	6	9.5	18.1	1.754	3 640	263.8	260.3
	8	9.4	18.0	1.765	3 630	264.2	259.6
	10	9.3	18.0	1.777	3 575	260.0	254.3

что при применении окислителей с высоким значением ΔH_f^0 (выше 2 000 ÷ 3 000 кДж/кг) введение алюминия практически не повышает энергетические характеристики, а при превышении определенной величины ΔH_f^0 (это зависит от элементного состава окислителя) даже снижает их [32, 37–39].

В табл. 5 представлены данные по энергетическим характеристикам композиций на основе алюминия, 18 (об.) % УС и соединений I и II, а в табл. 6 — составы на основе алюминия,

18 (об.) % АС и соединений III–V.

Результаты анализа энергетических характеристик составов, содержащих алюминий, оказались несколько неожиданными. Введение Al в систему с соединением I при объемном содержании УС 18 % ведет к росту I_{sp} на 3.4 с, для составов с соединением II с тем же содержанием УС — на 5 с, максимум I_{sp} достигается при 8 % Al, но с учетом роста двухфазных потерь при росте доли Al для составов с I роста I_{sp}^* не наблюдается, а для составов с II — рост лишь на 1 с.

Таблица 6

Энергетические характеристики композиций на основе алюминия,
18 ÷ 19 (об.) % АС и одного из окислителей III–V

Композиция	Al, %	АС, %		ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	I_{sp}^* , с
		по массе	по объему				
C ₂ H ₄ N ₁₈ O ₄ (III)	0	15	17.9	1.777	3 383	251.6	251.6
	1	15	17.9	1.783	3 421	252.9	252.3
	3	15	18.1	1.794	3 502	255.2	253.5
	6	15	18.2	1.811	3 610	257.9	254.5
	8	15	18.3	1.822	3 657	259.2	254.7
	9	15	18.4	1.828	3 666	259.6	254.5
	10	15	18.5	1.834	3 663	259.7	254.0
C ₂ H ₄ N ₁₈ O ₄ (IV)	0	15	18.1	1.793	3 383	251.6	251.6
	3	15	18.2	1.809	3 502	255.1	253.5
	5	15	18.3	1.821	3 577	257.1	254.3
	7	15	18.4	1.832	3 638	258.6	254.7
	8	15	18.5	1.837	3 657	259.2	254.7
	9	15	18.6	1.843	3 666	259.6	254.5
	10	15	18.6	1.849	3 663	259.7	254.0
C ₂ H ₆ N ₁₈ O ₄ (V)	0	15	18.4	1.825	3 246	248.9	248.9
	1	15	18.4	1.830	3 285	250.4	249.8
	3	15	18.5	1.840	3 366	253.2	251.5
	5	15	18.6	1.851	3 442	255.6	252.8
	7	15	18.7	1.862	3 503	257.6	253.7
	8	15	18.8	1.867	3 522	258.4	253.9
	9	15	18.9	1.873	3 528	259.0	253.9
	10	15	18.9	1.878	3 519	259.0	253.3
	11	15	19.0	1.884	3 500	256.9	250.7

Введение Al в системы с объемным содержанием АС 18 % и окислителями III–V (см. табл. 6) повышает как I_{sp} (т. е. без учета двухфазных потерь), так и I_{sp}^* (т. е. с учетом таковых). Значения I_{sp} растут на 7 ÷ 10 с при повышении доли Al вплоть до 9 ÷ 10 %, рост I_{sp}^* немного меньше (3 ÷ 4 с) и достигает максимума при содержании Al около 8 %.

Видно, что уровень $I_{sp}^* = 254 \div 255$ с достижим и наблюдается при допустимых температурах в камере сгорания $T_c < 3700$ К.

Тот факт, что для соединений с энтальпией образования ≈ 3000 кДж/кг введение до 10 % алюминия в композицию может поднять значе-

ние I_{sp} на 7 ÷ 10 с, на первый взгляд, выглядит достаточно странным, поскольку давно известно, что высокоэнтальпийные окислители на базе атомов СННО при такой энтальпии практически не нуждаются во введении алюминия для повышения I_{sp} . Например, при использовании ДНААОТФ (C₆N₁₂O₈, содержание азота 45 %) с $\Delta H_f^0 = 3147$ кДж/кг при росте доли алюминия от нуля до 7 % значение I_{sp} повышается лишь на 1.8 с, но при этом величина I_{sp}^* падает сразу при введении алюминия [35].

Тщательный анализ такого феномена для соединений I–V показал, что причина кроется в том, что содержание азота в этих соединени-

ях существенно выше ($62 \div 75$ (мас.) %), чем практически во всех других азотсодержащих высокоэнтальпийных окислителях, изучавшихся ранее. В более ранних работах по исследованию зависимости I_{sp} от энтальпии образования окислителя и от содержания алюминия хотя и рассматривались соединения с различными коэффициентами α и различными соотношениями Н/С, но массовая доля азота в них не превышала ≈ 45 %.

Для выяснения особенностей этого феномена были рассчитаны значения I_{sp} и I_{sp}^* композиций на базе 60 гипотетических соединений, $C_6N_xO_8$, $C_6N_xO_9$ и $C_4N_xO_8$, описанных в § 1. Исходные показатели этих соединений существенно различаются: массовая доля азота $35 \div 75$ %, $\alpha = 0.67 \div 1.0$, $\Delta H_f^0 = 1000 \div 4000$ кДж/кг.

Зависимости I_{sp}^* от содержания азота ($0 \div 10$ %), от энтальпии образования ($1000 \div 4000$ кДж/кг), от коэффициента α ($0.67 \div 1.0$) окислителя и от содержания в нем азота ($34 \div 76$ %) приведены на рис. 3. Видно, что повышение доли азота в окислителе при постоянных значениях α и ΔH_f^0 ведет к существенному снижению величин I_{sp}^* , при этом $\frac{\partial^2(I_{sp}^*)}{\partial N^2} < 0$, т. е. скорость падения I_{sp}^* растет по мере роста доли азота. С увеличением величины α для окислителя снижение I_{sp}^* при росте доли азота в окислителе становится менее значительным, а различие в значениях I_{sp}^* композиций, отличающихся только содержанием алюминия, уменьшается.

Анализ данных, представленных на рис. 4, позволяет выявить следующие закономерности.

(а) По мере повышения ΔH_f^0 введение алюминия все менее эффективно. Если при $\Delta H_f^0 < 3000$ кДж/кг еще есть участки, где I_{sp}^* растет при добавлении алюминия, то при $\Delta H_f^0 = 4000$ кДж/кг значение I_{sp}^* падает однозначно.

(б) Рост доли азота в окислителе при $\Delta H_f^0 \leq 3000$ кДж/кг приводит к тому, что I_{sp}^* повышается при введении небольших добавок алюминия.

(в) Если обогащение азотом компонента с $\alpha = 0.7 \div 1.0$ не сопровождается существенным повышением ΔH_f^0 (в расчете на единицу массы), это приводит к снижению энер-

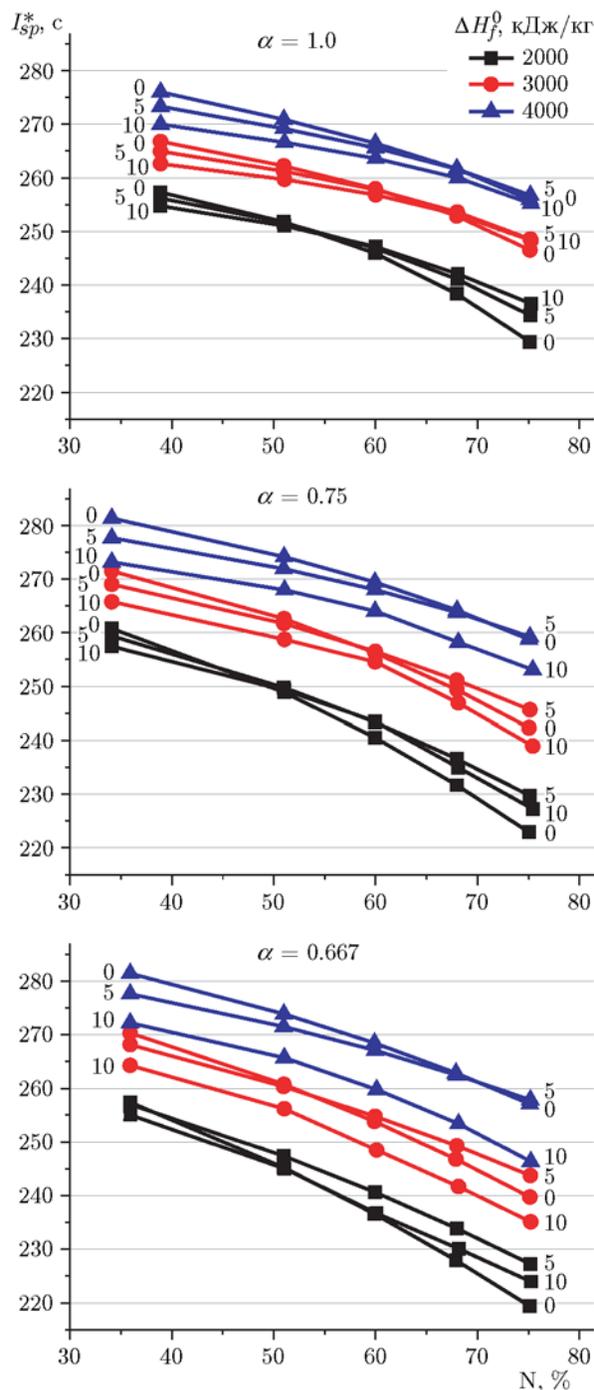


Рис. 3. Зависимость I_{sp}^* от массового содержания азота в окислителе при разном содержании алюминия в композициях (цифры около линий) и различных значениях энтальпии образования окислителя и коэффициента обеспеченности его молекулы кислородом

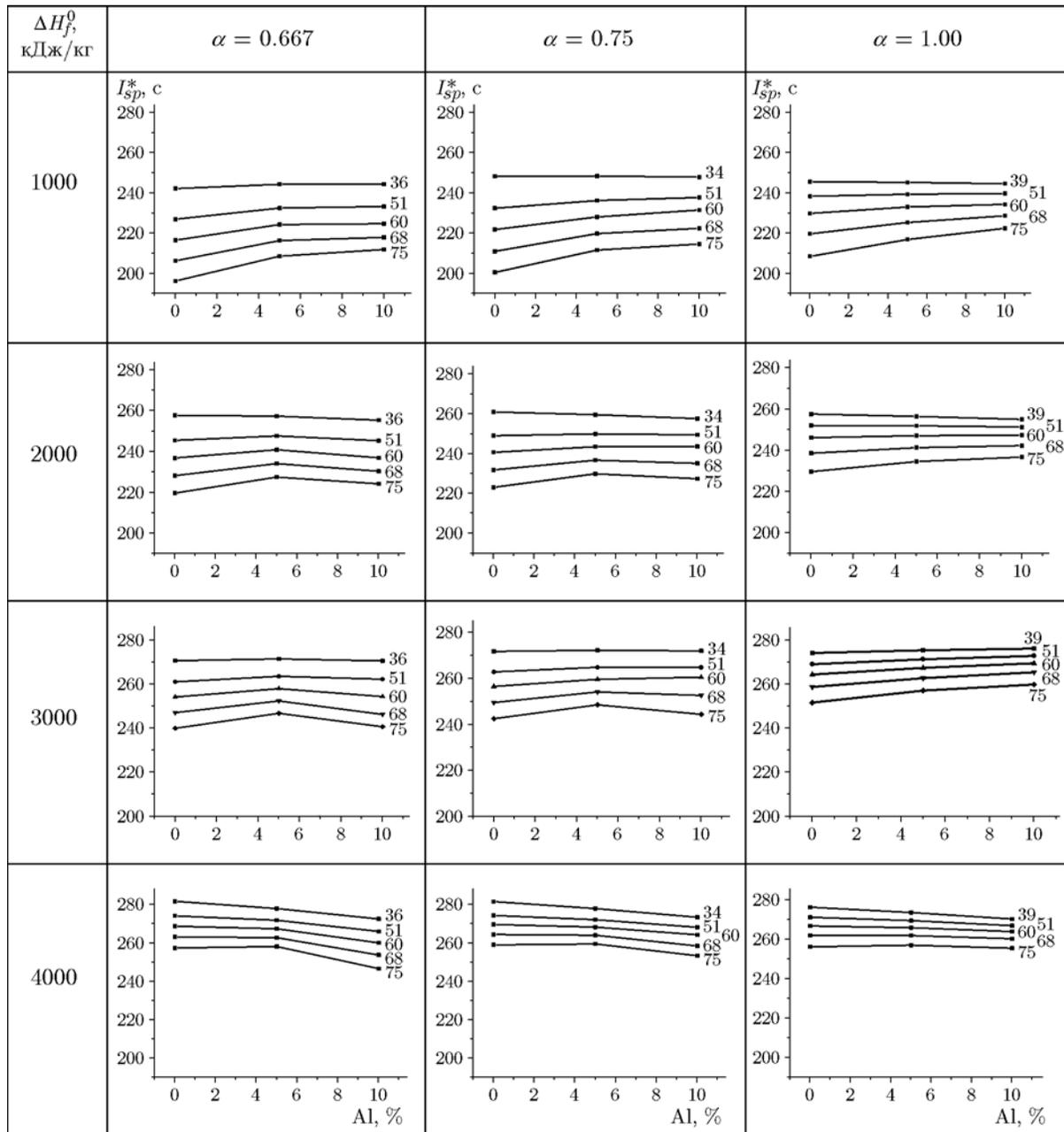


Рис. 4. Зависимость I_{sp}^* от массового содержания алюминия при различных значениях энтальпии образования окислителя, коэффициента обеспечения его молекулы кислородом и различном массовом содержании азота в основном компоненте (цифры около кривых)

гетических характеристик. Было рассчитано, что если, например, исходный энергетический компонент с $\alpha = 0.667$, содержанием азота 35.8 % и $\Delta H_f^0 = 2037$ кДж/кг (это параметры DNTF [37]) обогатить азотом, например, до 55 %, то для того, чтобы такой компонент стал по энергетическим свойствам эквивалентен DNTF (достижение $I_{sp} = 258$ с в паре с

15 % АС), его энтальпия образования должна быть $\Delta H_f^0 = 3025$ кДж/кг, т. е. выше почти на 1000 кДж/кг. А если его обогатить азотом до 65 %, то должно быть $\Delta H_f^0 = 3520$ кДж/кг для достижения того же значения $I_{sp}^* = 258$ с. Чтобы в результате повышения доли азота в компоненте можно было повысить энергетические характеристики, энтальпия образования

нового компонента должна быть выше, чем у исходного, примерно на 50 кДж/кг на каждый 1 (абс.) % по приросту доли азота.

(г) Компоненты с $\alpha < 1.0$ и содержанием азота выше 65 % могли бы обеспечить высокий импульс $I_{sp} \geq 262$ с лишь при очень высоких значениях ΔH_f^0 (выше 3800 кДж/кг).

Таким образом, показано, что при увеличении доли азота в высокоэнтальпийном окислителе повышается пороговое значение ΔH_f^0 , выше которого введение алюминия уже не дает прироста энергетических характеристик твердотопливных композиций. Существенное повышение массовой доли азота в высокоэнтальпийном C,N,O-окислителе может приводить к повышению энергетических характеристик рецептур только в том случае, если сопровождается существенным ростом ΔH_f^0 .

ВЫВОДЫ

Показано, что гипотетические производные тетразола и тетразолотетразина (I и II) с высоким значением α ($1.4 \div 2.0$) при использовании их в качестве окислителей твердых ракетных топлив в составах без металла способны обеспечить при объемном содержании углеводородного связующего не ниже 18 % удельные импульсы $259 \div 262.5$ с при плотности $1.72 \div 1.76$ г/см³, а при введении $6 \div 8$ % алюминия — до $264 \div 266$ с при плотности $1.75 \div 1.80$ г/см³. Те из гипотетических компонентов (III–V), что характеризуются коэффициентом α на уровне такового для октогена ($0.60 \div 0.67$), могли бы обеспечить в алюминизированных ($8 \div 10$ %) составах с активным связующим удельный импульс примерно до 260 с при плотности $1.83 \div 1.87$ г/см³.

Установлено, что увеличение доли азота в высокоэнтальпийном окислителе повышает пороговое значение ΔH_f^0 окислителя, выше которого введение в композицию алюминия уже неэффективно с точки зрения повышения энергетических параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klapotke T. M. Chemistry of High-Energy Materials. — 3rd ed. — Berlin: de Gruyter, 2015.
2. Agrawal J. P. High energetic materials // Propellants, Explosives and Pyrotechnics. — Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2009.
3. An L., Yu Q., Sun C. Synthesis and characterization of an energetic compound (E) — 4,4'-bis(tert-Butyl-N,N,O-azoxy)-3,3'-diazenufuran // Asian J. Chem. — 2013. — V. 25. — P. 8991.
4. Wei H., Zhang J., He C., Shreeve J. M. Energetic salts based on furazan-functionalized tetrazoles: Routes to boost energy // Chem. Eur. J. — 2015. — V. 21. — P. 8607.
5. Yu Q., Wang Z., Wu B., Yang H., Ju X., Lu C., Cheng G. A study of N-trinitroethyl — substituted aminofurazans: high detonation performance energetic compounds with good oxygen balance // J. Mater. Chem. A. — 2015. — V. 3. — P. 8156.
6. Zhang J., Shreeve J. M. Nitroaminofurazans with azo and azoxy linkages: A comparative study of structural, electronic, physicochemical, and energetic properties // J. Phys. Chem. C. — 2015. — V. 119. — P. 12887.
7. Степанов А. И., Санников В. С., Дашко Д. В., Росляков А. Г., Астратъев А. А., Степанова Е. В. Новый способ получения и некоторые химические свойства амидразонов 4-R-фуразан-3-карбоновой кислоты // Химия гетероцикл. соединений. — 2015. — Т. 51, № 4. — С. 350–360.
8. Wu X., Chu Y., Zheng C., Wang T., Lei W., Wang F., Xia M. Synthesis and theoretical prediction of detonation properties of 3-azido-4-[(4-nitrofurazan-3-yl)-ONN-azoxy]furazan // Химия гетероцикл. соединений. — 2015. — Т. 51, № 8. — С. 760–762.
9. Sheremetev A. B., Makhova N. N., Friedrichsen W. Monocyclic furazans and furoxans // Adv. Heterocycl. Chem. — 2001. — V. 78. — P. 65.
10. Лотменцев Ю. М., Кондакова Н. Н., Бакешко А. В., Козеев А. М., Шереметев А. В. 3-алкил-4-нитрофуразаны — пластификаторы для полимеров // Химия гетероцикл. соединений. — 2017. — Т. 53, № 6/7. — С. 740–745.
11. Chavez D., Hill L., Hiskey M., Kinkead S. J. Preparation and explosive properties of azo- and azoxy-furazans // J. Energ. Mater. — 2000. — V. 18. — P. 219–236.
12. Кизин А. Н., Дворкин П. Л., Рыжова Г. Л., Лебедев Ю. А. Параметры для расчета стандартных энтальпий образования органических соединений в жидком состоянии // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1986. — № 2. — С. 372–375.
13. Кизин А. Н., Лебедев Ю. А. Расчет энтальпий образования полизамещенных алифатических соединений в твердой фазе // Докл. АН СССР. — 1982. — Т. 262, № 4. — С. 914–917.
14. Смирнов А. С., Смирнов С. П., Пивина Т. С., Лемперт Д. Б., Маслова Л. К. Комплексная оценка физико-химических свойств новых энергоемких материалов // Изв. АН. Сер. хим. — 2016. — № 10. — С. 2315–2332.

15. **Jafari M., Keshavarz M. H.** Simple approach for predicting the heats of formation of high nitrogen content materials // *Fluid Phase Equilibria*. — 2016. — V. 415. — P. 166–175.
16. **Keshavarz M., Esmailpour K., Oftadeh M., Abadi Y. H.** Assessment of two new nitrogen — rich tetrazine derivatives as high performance and safe energetic compounds // *RSC Adv*. — 2015. — V. 5. — P. 87392–87399.
17. **Zamani M., Keshavarz M. H.** Thermochemical and detonation performance of boron — nitride analogues of organic azides and benzotri-furoxan as novel high energetic nitrogen — rich precursors // *J. Iran. Chem. Soc.* — 2015. — V. 12. — P. 1077–1087.
18. **Rice B. M., Byrd E. F.** Evaluation of electrostatic descriptors for predicting crystalline density // *J. Comput. Chem.* — 2013. — V. 34. — P. 2146–2151.
19. **Keshavarz M. H., Esmailpour K., Zamani M., Roknabadi A. G.** Thermochemical, sensitivity and detonation characteristics of new thermally stable high performance explosives // *Propell., Explos. Pyrotech.* — 2015. — V. 40. — P. 886–891.
20. **Aureggi V., Sedelmeier G.** 1,3-dipolar cycloaddition: Click chemistry for the synthesis of 5-substituted tetrazoles from organoaluminum azides and nitriles // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2007. — V. 46. — P. 8440–8444.
21. **Trifonov R. E., Alkorta I., Ostrovskii V. A., J. Elguero J.** A theoretical study of the tautomerism and ionization of 5-substituted NH-tetrazoles // *J. Mol. Struct.* — 2004. — V. 687–708. — P. 123–132.
22. **Sivabalan R., Anniyappan M., Pawar S., Talawar M., Gore G., Venugopalan S., Gandhe B.** Synthesis characterization and thermolysis studies on triazole and tetrazole based high nitrogen content high energy materials // *J. Hazard. Mater.* — 2006. — V. 137. — P. 672–680.
23. **Klapotke T. M., Sabate C. M.** Bistetrazoles: nitrogen-rich, high-performing, insensitive energetic compounds // *Chem. Mater.* — 2008. — V. 20. — P. 3629–3637.
24. **Harel T., Rozen S.** The tetrazole 3N-oxide synthesis // *J. Org. Chem.* — 2010. — V. 75. — P. 3141–3143.
25. **Ghule V. D.** Studies on energetic properties for nitrotetrazole substituted triazole and oxadiazole derivatives with density functional theory // *Mol. Phys.* — 2013. — V. 111. — P. 95–100.
26. **Zhao X., Li S., Wang Y., Li Y., Zhao F., Pang S.** Design and synthesis of energetic materials towards high density and positive oxygen balance by N-dinitromethyl functionalization of nitroazoles // *J. Mater. Chem. A*. — 2016. — V. 4. — P. 5495–5504.
27. **Chen Z. X., Xiao J. M., Xiao H. M., Chiu Y. N.** Studies on heats of formation for tetrazole derivatives with density functional theory B3LYP method // *J. Phys. Chem. A*. — 1999. — V. 103. — P. 8062–8066.
28. **Keshavarz M. H., Abadi Y. H., Esmailpour K., Damiri S., Oftadeh M.** Introducing novel tetrazole derivatives as high performance energetic compounds for confined explosion and as oxidizer in solid propellants // *Propell., Explos. Pyrotech.* — 2017. — V. 42. — P. 492–498.
29. **Kubota N.** *Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion*. — John Wiley & Sons, 2007.
30. **Keshavarz M. H.** Prediction method for specific impulse used as performance quantity for explosives // *Propell., Explos. Pyrotech.* — 2008. — V. 3. — P. 360–364.
31. **Lempert D. B.** Dependence of specific impulse of metal-free formulations on CHNO-oxidizer's element content and enthalpy of formation // *Chin. J. Explos. Propell.* — 2015. — V. 38, N 4. — P. 1–42.
32. **Lempert D., Nechiporenko G., Manelis G.** Energetic characteristics of solid composite propellants and ways of energy increasing // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* — 2006. — V. 3, N 4. — P. 73–87.
33. **Трусов Б. Г.** Программная система TERRA для моделирования фазовых и термических равновесий // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. — СПб.: НИИ Химии СПбГУ, 2002. — С. 483.
34. **Нечипоренко Г. Н., Лемперт Д. Б.** Исследование энергетических возможностей ракетных топлив, содержащих бериллий и его гидрид // *Хим. физика*. — 1998. — Т. 17, № 10. — С. 93–100.
35. **Лемперт Д. Б., Шереметев А. Б.** Энергетические возможности нитропроизводных азоти азокси-фуразанов как компонентов смесевых ракетных топлив // *Химия гетероцикл. соединений*. — 2016. — Т. 52, № 12. — С. 1070–1077.
36. **Lempert D. B., Kazakov A. I., Dashko D. V., Nabatova A. V., Stepanov A. I.** Thermochemical and energetic properties of DNTF and DNFF // *Proc. of 20th Int. Seminar «New Trends in Research of Energetic Materials»*, Pardubice, Czech Rep., April 2017. — V. 2. — P. 770–780.
37. **Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Долганова Г. П., Стесик Л. Н.** Зависимость удельного импульса оптимизированных составов смесового твердого ракетного топлива (связующее + металл + окислитель) от природы металла и окислителя // *Хим. физика*. — 1998. — Т. 17, № 7. — С. 114–120.
38. **Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Долганова Г. П.** Зависимость между химсоставом, теплосодержанием и удельным импульсом смесового твердого ракетного топлива в оптимизированных по энергетике составах // *Хим. физика*. — 1998. — Т. 17, № 7. — С. 87–94.

39. Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Согласнова С. И. Некоторые аномалии в зависимости удельного импульса ракетных топлив от содержания алюминия // Хим. физика. — 2008. — Т. 12. — С. 28–32.
40. Sheremetev A. B., Kulagina V. O., Aleksandrova N. S., Dmitriev D. E., Strelenko Yu. A., Lebedev V. P., Matyushin Yu. N. Dinitro trifurazans with oxy, azo, and azoxy bridges // Propell., Explos. Pyrotech. — 1998. — V. 23. — P. 142–149.

*Поступила в редакцию 28/IX 2017 г.,
в окончательном варианте — 14/III 2018 г.*
