

УДК 536.46

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ (ОБЗОР)

Д. М. Бадгужар¹, М. Б. Талавар², В. Е. Зарко^{3,4}, П. П. Махуликар¹

¹Университет Северной Махараштры, 425001 Джалгаон, Индия, mahulikarpp@rediffmail.com

²Лаборатория исследования высокоэнергетических материалов, 411021 Пуна, Индия

³Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск
zarko@kinetics.nsc.ru

⁴Институт вычислительной математики СО РАН, 630090 Новосибирск

Энергетические полимеры, содержащие нитро-, нитрато- и азидогруппы, выделяют большую энергию во время сгорания и таким образом увеличивают энергопроизводительность систем. Многие энергетические полимеры оказались пригодными для использования в качестве связующих в высокоэффективных твердотопливных и взрывчатых составах. В обзоре рассмотрены вопросы синтеза и применения различных современных энергетических полимеров для взрывчатых составов и твердых топлив.

Ключевые слова: энергетические полимеры, термопластичные эластомеры, энергетические связующие, взрывчатые вещества с полимерным связующим (РВХ), энергетические пластификаторы, карборановые полимеры, энергетические полифосфазены.

DOI 10.15372/FGV20170401

ВВЕДЕНИЕ

Энергетические полимеры — соединения, которые включают в себя энергетические (эксплозифорные) группы, такие как нитро-, нитрато-, азидо- и другие, а их продукты сгорания содержат значительное количество газообразного азота. Энергетические полимеры представляют интерес для использования в качестве связующих в топливах и взрывчатых веществах [1]. При этом связующие могут быть как специально синтезированными полимерами, содержащими эксплозифорные группы, так и обычными полимерами, энергетически активными пластификаторами, а именно нитроэфирными, нитраминами, нитро- и азидосоединениями. Применение таких связующих направлено на создание энергоемких, бездымных, взрывобезопасных и малоуязвимых композиционных энергетических систем.

Энергетические полимеры обычно получают или полимеризацией энергетических мо-

номеров, как, например, polyNIMMO из 3-нитратометил-3-метилоксетана (NIMMO) [2, 3] и polyGLYN из 2-нитратометилоксирана (GLYN, глицидилнитрат) [4, 5], или введением энергетических групп в существующие полимеры, как, например, получают нитроцеллюлозу из целлюлозы [6], пикрилнитроцеллюлозу из целлюлозы [7], поливинилнитрат из поливинилового спирта [8] и нитрованный полибутадиен из полибутадиена [9].

1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ И ПРЕПОЛИМЕРЫ

Энергетические полимеры (табл. 1) можно использовать для создания низкочувствительных мощных взрывчатых веществ, что позволяет обеспечить пониженную плотность заряжения без потери мощности. Однако трудность состоит в том, чтобы получить практически пригодные полимеры с соответствующей плотностью энергии.

Большое число энергетических полимеров, содержащих нитроэфирные группы, нашли применение в качестве связующих в высокоэффективных ракетных топливах и взрывчатых составах. Нитрованный полибутадиен с гидроксильными концевыми группами (ННТРВ) [10] синтезируют путем эпоксидирования двойных связей олигомеров НТРВ в ре-

В. Е. Зарко благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проект № 16-29-01029).

© Badgужар D. M.¹, Talawar M. B.², Зарко В. Е., Mahulikar P. P.¹, 2017.

¹School of Chemical Sciences, North Maharashtra University, 425001 Jalgaon, India. ²High Energy Materials Research Laboratory, 411021 Pune, India.

Таблица 1

Структуры энергетических полимеров [1]

| Общее название | Химическое название | Структурная формула |
|-----------------|----------------------------------|---------------------|
| NНТРВ | Нитрованный НТРВ | |
| NIMMO (мономер) | 3-нитрометил-3-метилоксетан | |
| PolyNIMMO | Поли-3-нитрометил-3-метилоксетан | |
| GLYN (мономер) | Глицидилнитрат | |
| PolyGLYN | Полиглицидилнитрат | |
| GAP | Глицидилазидополимер | |
| AMMO (мономер) | Азидометил-метилоксетан | |
| PolyAMMO | Полиазидометил-метилоксетан | |
| ВАМО (мономер) | Азидометил-метилоксетан | |
| PolyВАМО | Поли(бис-азидометил)оксетан | |

акции с надуксусной кислотой [11] и последующего нитрования динитропентоксидом в растворе метиленхлорида с раскрытием циклов образовавшихся эпоксидных групп [12]. Нитрованный НТРВ с 10 % двойных связей представляет собой удобный для использования преполимер с достаточно низкой вязкостью, что поз-

воляет легко проводить технологические операции и достигать высоких плотностей заряжения. Такие преполимеры после отверждения алифатическими или ароматическими диизоцианатами становятся энергетическими связующими.

NIMMO [13] синтезируют путем селектив-

ной нитрации гидроксильных групп 3-гидроксиметил-3-метилоксетана азотным ангидридом в инертном растворителе. Катионная полимеризация NIMMO с использованием в качестве иницилирующей системы трифторида бора и диола обеспечивает получение энергетического полимера polyNIMMO [14]. PolyNIMMO представляет собой вязкую жидкость с очень низкой чувствительностью к удару, применяемую в качестве энергетического связующего для ракетных топлив, а также для взрывчатых веществ с полимерным связующим (PBX).

Глицидилнитрат (GLYN) синтезируют [15] с высокими выходами и чистотой путем селективной нитрации глицидола при действии азотным ангидридом в инертном растворителе. Катионная полимеризация глицидилнитрата затруднена по сравнению с полимеризацией NIMMO и требует использования сильной неорганической кислоты, например тетрафторборной кислоты. Полученное вещество, polyGLYN [16], представляет собой низкомолекулярный преполимер с концевыми гидроксильными группами, который реагирует с диизоцианатами и образует энергетический полиуретановый полимер [17]. В работе [18] сообщается об улучшенном процессе для производства соединения polyGLYN, которое может использоваться в качестве олигомера в твердых высокоэнергетических составах.

В работе [19] описано использование polyGLYN с низкой молекулярной массой в качестве энергетического пластификатора. При этом polyGLYN имеет ряд преимуществ перед традиционными нитроэфирными пластификаторами: низкая летучесть, низкая температура стеклования ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$), превосходная смешиваемость со связующим и пониженная подвижность в конденсированной фазе. Учитывая высокие энергетические показатели и легкость приготовления polyGLYN с использованием ангидрида азотной кислоты, представляется возможным, что это вещество станет мировым лидером в области энергетических полимеров. В [20] показано, что топлива со связующими polyGLYN и polyNIMMO имеют более высокий удельный импульс, чем смесевые модифицированные двухосновные системы ($\approx 260\text{ с}$).

Недавно вновь возник интерес к нитрованным полимерам циклодекстрина (polyCDN) в связи с возможностью их использования в малочувствительных и производящих минимум дыма топливах [21]. В [22]

подробно изучены синтез, очистка и свойства следующих полимеров:

(1) полимер r -циклодекстрина, поперечно связанный 1-хлоро-2,3-эпоксипропаном,

(2) полимер r -циклодекстрина, поперечно связанный 4,4-метилен-бис(фенилизоцианатом).

Среди энергетических групп выделяется азидная [23], при ее разложении тепловой эффект составляет $\approx 355\text{ кДж}$ на группу N_3 . Возможность использования в твердых ракетных топливах азидокомплексов с низкой молекулярной массой, таких как 1,7-диазидо-2,4,6-тринитразагептан и 1,3-диазидо-2-нитразапропан, позволила расширить область их применения за пределы класса воспламенителей [24]. Логичным представлялось расширить применение азидосодержащих молекул в полимерах. Первым таким полимером стал глицидилазидополимер (GAP), который приобрел большое распространение в начале 1990-х. Позже появилась серия полиазидооксетанов [25].

Азидополимеры, особенно глицидилазидополимер (GAP) [26] и сополимеры бис-азидометилоксетана (BAMO) [27], нашли широкое применение в современных двигательных установках. Аналогично применяются polyNIMMO [28] и polyGLYN [29]. Соединения BAMO и сополимер NIMMO интенсивно разрабатываются в качестве энергетических термопластичных эластомеров для использования в производстве экструдированных смесевых ракетных топлив, а также прессованных пластинчатых взрывчатых веществ [30].

Преполимеры широко используются в энергетических топливных композициях, таких как литьевые отверждаемые взрывчатые вещества и ракетные топлива, чтобы обеспечить требуемую механическую прочность, понизить чувствительность к удару, трению и теплу, а также обеспечить капсулирование кристаллических энергосодержащих компонентов. Энергетические преполимеры вносят дополнительный вклад в общее выделение энергии. Благодаря хорошим эксплуатационным характеристикам [31], широко используемым преполимером стал GAP. Другие преполимеры с азидными группами — поли(азидометил-метилоксетан) (polyAMMO) и поли(бис-азидометил)оксетан (polyBAMO) [32, 33]. Гетероциклические соединения характеризуются более высокими расчетными значениями тепловой и ударной стабильности и плотности, чем

карбокислые соединения [34]. Повышенное содержание азота также ведет к снижению требований по содержанию кислорода в топливных составах [35]. В условиях высоких температур и давлений выгодными оказались полициклические системы, которые, как известно, являются также модификаторами скорости горения [36]. Соединение 2-окси-4,6-динитрамин-*s*-триазин (DNAM) значительно увеличивает скорость горения топлив вида PSAN (фазостабилизированный нитрат аммония) / НТРВ и обеспечивает умеренную чувствительность к удару [37]. Энергетические преполимеры, содержащие в структуре кольцо 1,3,5-*s*-триазина и азидные группы, синтезированы с помощью реакции инертных предшественников с азидом натрия.

1.1. Преполимеры на основе меламина и эпихлоргидрина

В 1945 г. был запатентован процесс реакции меламина с оксидом этилена либо с глициолом (2,3-эпоксипропанол) [38]. В качестве катализаторов применялись основные соединения NaOH, KOH, Ca(OH)₂ либо пиридин. Впоследствии к ним был добавлен полиол, содержащий, по крайней мере, две гидроксильные группы [39]. Метоксиды натрия и калия также использовались в качестве катализаторов при температуре 150 ÷ 200 °С. В [40] была изучена реакция между меламином и оксидом этилена или оксидом пропилена в растворе N,N-диметилформамида (DMF) с гидроксидом тетрабутиламмония (ТВАН) в качестве катализатора. В работе [41] растворителем служил диметилсульфоксид (DMSO). Известно, что производные меламина образуют продукты поликонденсации с оксиранами в присутствии катализаторов ТВАН [42, 43], триэтиламин, KOH, NaOH, метоксид натрия и этоксид калия [44–49]. В качестве растворителей использовались DMSO, DMF и вода. Все производные меламина содержали гидроксильные концевые группы, образующиеся при реагировании меламина с ацетальдегидом или формальдегидом. В большинстве случаев использовались оксиды этилена и пропилена либо эпихлоргидрин (ECH).

1.2. Энергетические полимеры и их соли

Энергетические полимеры на основе азолов обладают хорошей совместимостью с ком-

понентами твердых топлив; они термодинамически стабильны и относительно безопасны в обращении [50–54]. В [55] сообщается также о получении солей поли(N-винилимидазола), представляющих собой высокоионопроводящие полимерные электролиты. Энергетические материалы в виде солей, как правило, характеризуются более низким давлением насыщения пара и более высокой плотностью, чем их атомарноподобные неионные аналоги. В ионных соединениях катион обычно представлен органическим ионом с низкой симметрией.

Соли на основе гетероциклического азота находят применение наряду с энергетическими соединениями, содержащими неорганические анионы, такие как нитрат, перхлорат, азид, нитроцианометан, нитроформат или динитрамид [56], либо содержащими энергетические органические анионы, такие как пикрат, имидазол, триазол и тетразол [57]. Содержащие азот пятичленные гетероциклы являются превосходными предшественниками энергетических материалов. Полимеризация мономеров N-винил-1,2,4-триазола или протонирование поли(1-винил-1,2,4-триазола) ведут к образованию солей, которые включают в себя анионы нитратов, перхлоратов, пикратов или азолатов, например соединения 4,5-динитроимидазолат, 3,5-динитро-1,2,4-триазолат или 5-нитротетразол.

В работе [58] описан синтез энергетических полимерных солей на основе производных 1-винил-1,2,4-триазола через свободно радикальную полимеризацию мономеров 1-винил-1,2,4-триазола или протонирование поли(1-винил-1,2,4-триазола) неорганическими или органическими кислотами.

2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СВЯЗУЮЩИЕ

Энергетические связующие содержат богатые энергией взрывофорные функциональные группы, как правило, это нитро (—C—NO₂), нитрамино (—N—NO₂), дифторамино (—NF₂), азидо (—N₃), а также нитроэфирные группы (—ONO₂). В ряде работ сообщается о путях синтеза и свойствах перспективных азидополимеров, таких как GAP [59, 60], polyBAMO [61], а также полимеров с нитратными группами, а именно polyGLYN и NIMMO [62].

Энергетические связующие приобретают всё большее значение при разработке литевых отверждаемых составов твердого топли-

Таблица 2

Энергетические характеристики псевдотоплив,
содержащих современные высокоэнергетические вещества [30]

| Топливо (связка/пластификатор/окислитель/горючее) | I , с | I_V , с·г/см ³ |
|---|---------|-----------------------------|
| НТРВ/АР/АI | 264.5 | 464 |
| GAP/АР/АI | 255 | 492 |
| GAP/АН/АI | 261.5 | 463 |
| GAP/АН/CL-20/АI | 263.7 | 475 |
| GAP/ CL-20/АI | 273 | 521 |
| GAP/ADN/АI | 274.2 | 491 |
| GAP/HNF/АI | 272.6 | 492 |
| GAP/TMETN/BTTN/RDX (63 %) | 283.5 | 405 |
| GAP/TMETN/BTTN/RDX (60 %) | 242 | 411 |
| GAP/TMETN/BTTN/CL-20 (63 %) | 252 | 452 |

Примечание. I — удельный импульс, I_V — объемный удельный импульс.

ва. Они в большинстве случаев представлены содержащими азидо- или нитрогруппы полиэфирами с низкой молекулярной массой и гидроксильными окончаниями. При изготовлении топлива низкомолекулярный полимер с концевыми гидроксильными группами реагирует с изоцианатами, образуя поперечно-сшитую полиуретановую матрицу, которая связывает твердые компоненты топлива в прочную эластичную трехмерную структуру. Эти связующие могут увеличить скорость горения и удельный импульс в топливных композициях на основе нитрата и перхлората аммония, динитрамида аммония и нитраминол из-за их высокой теплоты образования и способности выделять газообразные продукты разложения. При этом окислители типа перхлората аммония могут быть заменены на не содержащие галогенов соединения, чтобы получить топлива с малой дымностью (видностью) продуктов горения. Данные об энергетических характеристиках псевдотоплив на основе GAP приведены в табл. 2.

Энергетические связующие вместе с пластификатором связывают компоненты взрывчатого вещества в прочную, но гибкую трехмерную сеть. Пластификаторы, как правило, добавляются для того, чтобы облегчить переработку и улучшить механические свойства конечного отвержденного материала. Появление новых топлив, обладающих уникальным

сочетанием высокого энергосодержания и низкой уязвимости, обусловлено развитием энергонасыщенных полимеров. Преполимеры, имеющие экзотермически разлагающиеся азидогруппы или богатые кислородом нитро- и нитратные группы, позволяют создавать составы с высоким энергетическим потенциалом при относительно низкой плотности заряжания.

Применение энергетических связующих в производстве взрывчатых веществ с полимерным связующим (РВХ) обеспечивает повышение энергии, снижение уязвимости и потенциальные экологические преимущества. Например, включение разрушаемых групп в полимерную матрицу энергетических связующих позволяет восстанавливать и повторно использовать боеприпасы [62]. Кроме того, ожидается, что новые энергетические связующие найдут широкое применение при создании малочувствительных боеприпасов, поскольку это снижает их уязвимость.

Имеется обширная библиография по штатным энергетическим связующим [53, 63–65]. Недавно появилось сообщение о новом энергетическом полимере — поли(2-нитратоэтилоксиран) (polyNEO) [66]. Эти полимеры обязаны своими энергетическими свойствами наличию одной нитратной группы (polyNIMMO, polyGLYN, polyNEO) либо одной или двух азидогрупп (GAP, polyAMMO, polyBAMO) на единицу мономера. Данные по физико-

Таблица 3
Физико-химические свойства
энергетических связующих [66]

| Связующее | ΔH_f , кДж/мол | ρ , г/см ³ | T_{gl} , °C | КБ, % |
|-----------|---------------------------|----------------------------|---------------|-------|
| GAP | +117 | 1.30 | -121 | -45 |
| PolyBAMO | +413 | 1.30 | -124 | -45 |
| PolyAMMO | +179 | 1.06 | -170 | -35 |
| PolyNIMMO | -335 | 1.26 | -114 | -25 |
| PolyGLYN | -285 | 1.39 | -61 | -35 |
| HTPB | -52 | 0.92 | -324 | -65 |
| BAMO—THF | +189 | 1.18 | -125 | -56 |

Примечание. THF — тетрагидрофуран, ΔH_f — теплота образования, ρ — плотность, T_{gl} — температура стеклования, КБ — кислородный баланс.

химическим свойствам связующих приведены в табл. 3.

В последние двадцать лет азидополимеры стали предметом интенсивных исследований в качестве перспективных энергетических связующих в твердых ракетных топливах. Для такого применения полимер должен обладать следующими свойствами: аморфный характер и низкая температура стеклования, наличие гидроксильных концевых групп (чтобы обеспечить формирование полиуретановой сетки после обработки изоцианатами), контролируемая молекулярная масса и ее малая полидисперсность в конечном продукте. Основная идея состоит в том, чтобы заменить широко используемый полибутадиеновый полимер на такой, который мог бы выступать не только в качестве связующего, но и как энергетически значимый компонент топлива. В этом отношении особого внимания заслуживают азидогруппы, которые могут экзотермически разлагаться с образованием азота. Существует два направления синтеза энергетических азидополимеров: 1) гомо- или сополимеризация эфирных мономеров, содержащих азидную группу в боковых цепях; 2) синтез полиэфира с подходящими группами (например, атомы галогена) в боковой цепи при последующем введении азидных групп нуклеофильной заменой.

Эффективный метод синтеза GAP недавно предложен в работе [67]. Показано, что при воздействии микроволнового излучения за короткое время (10 мин) происходит конверсия

$\text{CH}_2\text{—Cl}$ в $\text{CH}_2\text{—N}_3$. В качестве прекурсора выступал PESH-Triol (полиэпихлоргидрин) с получением конечного продукта GAP-Triol.

2.1. Энергетические термопластичные эластомеры как связующие

Термопластичные эластомеры (ТПЭ), содержащие жесткие и мягкие сегменты, рассматриваются в качестве перспективных связующих для современных ракетных топлив и взрывчатых веществ. На основе ТПЭ создается обратимая отверждаемая система, в отличие от систем, отверждаемых изоцианатами. Это происходит, когда связующее (матрица полимера) для взрывчатых веществ и твердых топлив на основе необратимого поперечно-сшитого полимера замещается обратимым, физически поперечно-сшитым термопластичным эластомером [68]. С помощью полимерного ТПЭ возможны восстановление и повторное использование компонентов системы и снижение объема отходов ее жизненного цикла. Компоненты, связанные в ТПЭ, в ходе плавления могут быть отделены, восстановлены и стать пригодными для последующего использования. Это приводит к снижению общих расходов и проведению процессов демилитаризации и утилизации с меньшим ущербом для окружающей среды. При этом желательно иметь полимеры, которые плавятся или размягчаются в безопасном диапазоне температур переработки 85 ÷ 100 °C [69].

Как правило, такие полимеры содержат твердые (кристаллические) и мягкие (некристаллические) блоки. Они включают в себя обратимые сферолитовые связи (полимеры, кристаллизованные из расплава, содержат округлые двоякопреломляющие области, названные сферолитами). Эти связи исчезают при температуре выше точки плавления кристаллических твердых блоков. Физические связи снова формируются после охлаждения. Представители неэнергетических ТПЭ — Estane, Hytrel, EVA и Kraton; в число энергетических термопластичных эластомеров входят сополимеры BAMO—AMMO, BAMO—NIMMO и ТПЭ на основе GAP.

Попытка синтезировать энергонасыщенный полимер на основе мономера глицидил-азида путем его сополимеризации с мономером BAMO предпринята в [70]. Предполагалось, что введение блоков BAMO в цепь GAP

приведет к увеличению содержания атомов азота по сравнению с исходным содержанием в GAP (42.4 %) и к соответствующему увеличению энергосодержания. К сожалению, в итоге выяснилось, что в сополимеризованном полимере содержание азота понижено (35.1 %) из-за внедрения блоков $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ от растворителя диоксана в полимерную матрицу. В то же время синтезированный полимер оказался менее чувствительным к удару, обладающим низкой температурой стеклования и меньшим содержанием циклических олигомеров. Полимер успешно испытан в алюминизированном твердом топливе на основе перхлората аммония, и планируется продолжать работу по совершенствованию метода его получения с целью повышения в нем содержания азота.

Энергетические характеристики топлив на основе термопластичных эластомеров ВАМО—АММО приведены в табл. 4 в сравнении с оружейным трехосновным топливом М30.

В [71] сообщается, что ТПЭ-связующее удалось почти полностью восстановить (при наличии только 19.42 части на миллион твердого окислителя как загрязнителя) с минимальным изменением средней численной или средней массовой молекулярной массы сополимера ВАМО—АММО. При этом вначале проводилось удаление перхлората аммония (ПХА), чтобы уменьшить опасность обращения с энергетическим связующим, наполненным окислителем. Аналогично, оружейное топливо на основе ТПЭ было разделено на компоненты под

действием нехлорированного растворителя и выделено 99 % нитрамина и 98 % связующего. Точно так же проведено разделение взрывчатых компонентов состава на основе ТПЭ с выделением 99 % чистого CL-20 и 95%-м восстановлением связующего.

Энергетические составы, содержащие ТПЭ, не всегда требуется разделять на различные компоненты, чтобы обеспечить вторичное использование. Например, в рамках программы создания электротепловых химических оружейных топлив триста фунтов семиканальных зерен оружейного топлива были повторно расплавлены и сформированы в прокатное листовое топливо без удаления или добавления каких-либо компонентов к оригинальным составам. Никаких изменений плотности топлива или механических свойств, а также требований лабораторных условий безопасности не обнаружено в результате переработки. Скорость горения незначительно уменьшилась в течение первых трех циклов переработки, а затем увеличилась приблизительно на 3 % по сравнению со средним значением в первых трех измерениях. Блок-схема переработки ракетного топлива на основе ТПЭ [71] дана на рисунке.

Применение энергетических термопластичных эластомеров избавляет от использования химических отверждающих агентов, облегчает технологию в связи с низкой температурой плавления смеси и избавляет от применения растворителей во время литья топливной массы. Превосходные качества при переработке и легкость осуществления процессов демилитаризации и переработки топлив делают эти материалы наиболее экологически оправданными при выборе энергетических связующих. Однако синтез ТПЭ все еще требует использования больших количеств токсичных соединений, таких как хлорид метилена в качестве растворителя.

2.2. Энергетические полимерные связующие во взрывчатых веществах

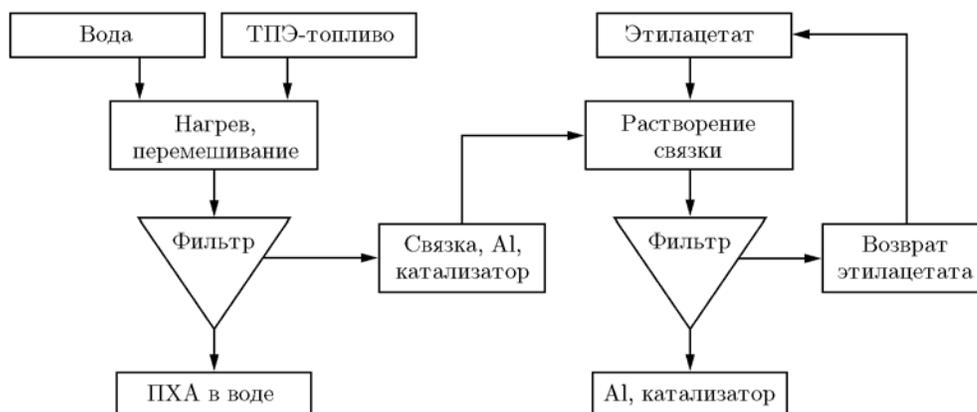
При производстве боеприпасов кристаллический высокоэнергетический наполнитель обычно вводится в полимерную матрицу, чтобы уменьшить чувствительность взрывчатого вещества к случайному инициированию. Этот прием, наряду с использованием новых взрывчатых веществ, менее чувствительных к нагреву и удару [72–74], способствует совершен-

Таблица 4

Характеристики топлив на основе полимеров ВАМО—АММО [71]

| Состав | F , Дж/г | ρ , г/см ³ | T_f , К |
|--|------------|----------------------------|-----------|
| М30 — нитрогуанидин/ нитрат аммония/ этилцентралит | 1 081 | 1.674 | 3 006 |
| ВАМО—АММО — 24 %, TAGN — 24 %, CL-20 — 52 % | 1 166 | 1.65 | 2 794 |
| ВАМО—АММО — 24 %, TAGN — 24 %, RDX — 52 % | 1 089 | 1.57 | 2 493 |

Примечание. TAGN — нитрат триаминогуанидина, CL-20 — изовюрцитан, RDX — гексоген, F — сила пороха, ρ — плотность, T_f — температура пламени.



Блок-схема технологии разделения и возврата компонентов термопластичных твердых топлив

ствованию новых видов безопасного вооружения, обычно называемых нечувствительными боеприпасами (ИМ) [75, 76]. Первое взрывчатое вещество с полимерным связующим (РВХ) было создано в 1952 г. в Лос-Аламосской научной лаборатории в США и состояло из композиции кристаллов гексогена, включенных в пластифицированный полистирол [77]. Впоследствии было создано множество составов РВХ на основе инертных полимерных матриц, таких как уретановый поперечно-сшитый полибутадиеп с гидроксильными концевыми группами (НТРВ) [78–80]. Дефицит мощности взрыва, обусловленный присутствием имеющего относительно малую плотность «инертного» полимерного связующего, вызвал, однако, необходимость создания новых полимеров, которые были бы энергонасыщенными и, таким образом, активно способствовали повышению взрывчатой мощности РВХ.

В течение 1960-х и в начале 1970-х годов были разработаны составы РВХ, основанные на октогене (НМХ) с тефлоном (политетрафторэтилен) в качестве связующего, для снарядов и лунных сейсмических экспериментов. Были также разработаны РВХ на основе гексогена (RDX) и состава RDX/тэн, известного как семтекс (Semtex) [81]. Работы в этой области продолжаютс с целью создания новых видов РВХ, содержащих энергетические полимеры, эффективно способствующие повышению мощности взрывчатого вещества.

2.3. Энергетические полимеры карборана

Если рассматривать потенциальное выделение энергии при разрыве структурной едини-

цы карборана совместно с термодинамической стабильностью продуктов горения, то становится неудивительным наличие многочисленных публикаций, в которых сообщается о возможностях включения карборанов в твердотопливные композиции. Их использование энергетически оправдано, когда значения теплоты образования (ΔH_f) продуктов горения бора становятся сравнимыми с соответствующими значениями для углерода. Термодинамические данные для теплоты образования *o*-карборана и типичных продуктов горения бора и углерода представлены в табл. 5.

Винил- и алкилкарборан, содержащие полимеры и сополимеры [82, 83], нашли применение в качестве связующих в твердых топливах. При смешении с окислителями, например с NH_4ClO_4 , KClO_4 или NH_4NO_3 , удается получить высокоимпульсные топлива, имеющие большую скорость горения и высокую температуру горения. Механические свойства

Таблица 5
Теплота образования *o*-карборана и продуктов его горения [83]

| Соединение | ΔH_f , кДж/мол |
|---|------------------------|
| <i>o</i> - $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ (s) | -170 |
| ВО (g) | +25.0 |
| ВО ₂ | -300.4 |
| В ₂ О ₃ | -843.8 |
| Н ₂ О (g) | -241.8 |
| СО (g) | -110.5 |
| СО ₂ (g) | -393.5 |

и характеристики горения топлива могут быть значительно изменены добавлением каучука на основе мочевины или фенолформальдегидов. Смесевые топлива со скоростью горения в диапазоне $4 \div 20$ мм/с удается изготовить, если использовать карборановые модификаторы скорости горения, например алкилкарбораны, геминальные NF-карбораны и силосилили или силлилкарбораны. При введении $10 \div 14$ % (масс.) баллистического модификатора скорость горения достигает 400 % по сравнению с контрольным топливом. В литературе сообщается о карборановых комплексах с нитро- и нитрофенильными энергетическими группами. Так, при обработке *o*-карборана 100%-й азотной кислотой при комнатной температуре в [84] удалось получить В-гидроксил-*o*-карборан и В-нитрато-*o*-карборан. Нитратное соединение оказалось чрезвычайно нестабильным и детонирующим при нагреве, по-видимому, частично благодаря электроноакцепторной природе карборана. Однако реакция между азотной кислотой и фенил- либо гидроксиметил-*o*-карборановыми производными дает продукты, в которых нитрование направлено к заместителю, а не к клетке карборана. Таким образом, 1-гидроксиметил- и 1,2-бис(гидроксиметил)-*o*-карборан преобразуются соответственно в мощные взрывчатые соединения 1-нитрато- и 1,2-динитрато-*o*-карбораны при обработке холодной азотной кислотой [85]. 1-фенил-*o*-карборан хорошо реагирует с 100%-й азотной кислотой или со смесью азотной и серной кислот в инертном растворителе, формируя преимущественно 1-(*p*-нитрофенил)-*o*-карборан [86]. Интересно, что нитрозопроизводные *o*-карборана были синтезированы из литий-*o*-карборанов и нитрозилхлорида при очень низких температурах [87].

Поли(азофенилен-*o*-карборан) получен из дифенил-*o*-карборана посредством нитрования, восстановления и ацилирования, с образованием на начальной стадии соединения 1,2-бис-(N-нитрозо-ацетиламинофенил)-*o*-карборан (NAFC). Быстрое разложение в растворе позволяет синтезировать фениленаминофенилкарборан за счет рекомбинации радикалов фенилена и азофенилена [88]. Эти радикалы использовались также для получения карборансодержащих сополимеров из мономеров, полимеризующихся посредством радикальных механизмов. Таким образом, сополимеры стирола и азофенилена могут быть образованы

в результате эмульсионной сополимеризации стирола с продуктами разложения NAFC.

2.4. Энергетические связующие на основе полифосфазена

Полифосфазены — новые полимеры с уникальными свойствами, включающими в себя комбинацию высокой температурной стабильности, низкотемпературной гибкости, низкой поверхностной энергии, биосовместимости и пожаростойкости. Энергетические связующие обычно представлены линейными карбоцепными полимерами, которые характеризуются низкой плотностью энергии и относительно высокой температурой стеклования T_{gl} . Чтобы понизить T_{gl} до приемлемого уровня, требуется добавление подходящего пластификатора к составам PBX [89]. Хотя пластификация может стать эффективным решением для компенсации высокого значения T_{gl} связующего, это ведет также к миграции пластификатора [90] на поверхность взрывчатого наполнителя, что создает серьезные трудности.

Одна из главных проблем синтеза новых энергетических связующих — это трудность создания материалов с высокой плотностью энергии и низкой температурой стеклования, т. е. с комбинацией свойств, которые в конечном счете позволили бы изготовить PBX с высоким содержанием твердых компонентов и сохранением при этом хороших физических свойств и низкой чувствительности.

В поисках подходящей альтернативы углеводородным связующим в настоящее время исследуются новые системы PBX на базе линейных полифосфазенов [91] в качестве потенциальных связующих с высокой энергетической плотностью и низкой температурой стеклования. Полифосфазены — полимерные материалы, содержащие «ненасыщенную» азотно-фосфорную матрицу, которая может состоять максимум из 15 000 единиц $\text{—R}_2\text{P=N—}$ [92]. Конечная молекулярная масса полимера и ее полидисперсность [93] могут различаться в зависимости от маршрута синтеза. Так же как силиконы и полисиланы, полифосфазены — полуорганические полимеры, имеющие повторяющуюся единицу $\text{—R}_2\text{P=N—}$, где R может быть галогеном, органической группой или металлоорганической единицей.

За прошедшие два десятилетия различными исследователями были предприняты попытки синтеза нового высокоэнергетического

связующего для PBX на основе фосфазенов. Первая опубликованная работа была посвящена синтезу энергетических циклических соединений, таких как циклотрифосфазен-полинитрамина [94], которые можно получить реакцией гексахлороциклотрифосфазена с 1,2-диаминоэтаном и последующим селективным нитрованием аминогрупп продукта. Эти соединения, хотя и производились с хорошим выходом, оказались настолько чувствительными к нагреву и удару, что даже небольшие образцы приходилось обрабатывать за защитным экраном.

3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПЛАСТИФИКАТОРЫ

Традиционные пластификаторы, используемые вместе с полибутадиеном с концевыми гидроксильными группами (НТРВ), а именно фталаты, диоктиладипинат (DOA) и изодecilпеларгонат (IDP), применяются также и с энергетическими связующими. Для повышения энергосодержания в качестве потенциальных кандидатов в пластификаторы рассматривается большое количество соединений, содержащих нитро-, азидо- и нитратные группы.

Основная роль энергетических пластификаторов в энергетических системах заключается в модификации механических свойств топливного заряда для улучшения характеристик безопасности. Это достигается путем размягчения матрицы полимера, что делает ее более гибкой. В дополнение к улучшению таких свойств топлива, как предел прочности, коэффициент удлинения, жесткость и температура стеклования, у пластификатора могут быть и дополнительные функции. Пластификаторы обеспечивают понижение вязкости топливной смеси, что облегчает ее переработку, обеспечивают изменение кислородного баланса и энергетического содержания, а в случае ракетного топлива — еще и скорости горения, чтобы получить требуемые баллистические характеристики [95].

По своей природе пластификаторы, как правило, представлены олигомерами со средними молекулярными массами в пределах $200 \div 2000$. Пластификаторы с молекулярными массами выше 2000 имеют высокую вязкость, подобно матрице полимера. Пластификаторы с молекулярными массами ниже 200 могли бы эффективно использоваться для уменьшения температуры стеклования, но они обладают

высокой летучестью и легко мигрируют из состава (экссудация). Пластификаторы с молекулярными массами в диапазоне $400 \div 1000$, как полагают, дают оптимальный пластический эффект. Как и их полимерные аналоги, пластификаторы могут быть инертными (неэнергетическими) или активными (энергетическими) [96]. Неэнергетические пластификаторы эффективны в плане улучшения механических свойств топлив, но снижают энергетическое содержание из-за уменьшения кислородного баланса. Примерами неэнергетических пластификаторов служат сложные эфиры ацетилтриэтилцитрат, диэтиладипинат, диэтилсебадинат и диоктиладипинат. Подобные улучшения механических свойств планируется получить от применения энергетических пластификаторов, но с дополнительным вкладом в кислородный баланс и/или в энергосодержание топлива.

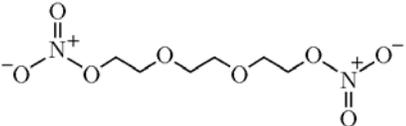
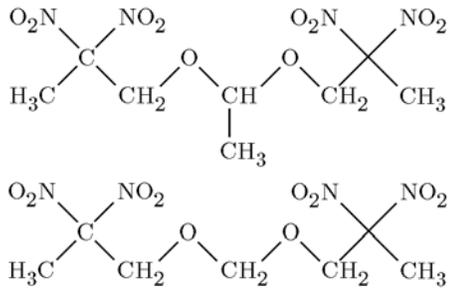
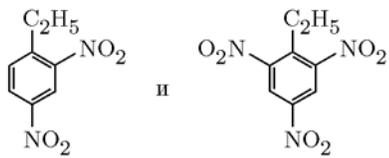
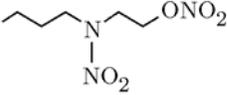
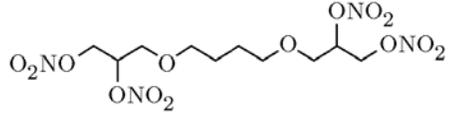
Энергетические пластификаторы — это, как правило, нитросоединения. Структурное сходство с энергетическим полимером должно обеспечить их совместимость. Однако одна из наиболее распространенных проблем заключается в экссудации, т. е. в миграции пластификатора с низкой молекулярной массой к поверхности топлива. Миграция пластификатора — одна из главных трудностей, с которой сталкиваются при практическом использовании энергетических связующих во взрывчатых и твердотопливных составах. Многообещающим выглядит подход, направленный на увеличение структурного подобия и, следовательно, на улучшение совместимости с использованием олигомеров матрицы полимера в качестве пластификатора. Недавно было предложено создавать пластификаторы, которые максимально соответствуют структуре матрицы полимера, увеличивая физическую и химическую совместимость и, по возможности, минимизируя миграцию пластификатора. Структурные формулы энергетических пластификаторов представлены в табл. 6.

3.1. Нитроэфирные пластификаторы

Первый энергетический пластификатор для коммерческих взрывчатых веществ — нитроглицерин (НГ), представляющий собой высокоэффективный сложный эфир глицерина и азотной кислоты. Он был синтезирован в 1846 г. Нитроглицерин — чувствительное

Таблица 6

Энергетические пластификаторы [96]

| Общее название | Химическое название | Структурная формула |
|----------------|---|--|
| NG | Нитроглицерин | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\ \\ \text{CHONO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array}$ |
| MTN | Метриолтринитрат | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{ONO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array}$ |
| TEGDN | Триэтиленгликольдинитрат |  |
| EGDN | Этилендиамидинитрат | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{ONO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array}$ |
| BTTN | Бутантриолтринитрат | $\text{O}_2\text{NOH}_2\text{C}-\overset{\text{ONO}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{ONO}_2$ |
| BDNPA/BDNFA | Смесь бис-(2,2-динитропропил)-ацетала и бис-(2,2-динитропропил)-формала |  |
| GAPA | Азидополиглицидилазид | $\text{N}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\left[\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{N}_3}{\text{CH}} \right]_{n \geq 6}-\text{N}_3$ |
| K10 | Смесь 2,4-динитроэтилбензола и 2,4,6-тринитроэтилбензола (65/35) |  |
| NENA | Нитратоэтилнитрамин |  |
| GLYN (dimer) | Глицидилнитрат (димер) |  |

взрывчатое вещество, легко инициируемое трением и ударом. Оно взрывается при нагреве свыше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, в то же время при длительном хранении оказывается нестабильным при температуре выше $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ [97]. Кроме того, нитроглицерин оказывает значительное физиологическое воздействие, вызывая расширение кровеносных сосудов (артерий) и сильные головные боли. Тем не менее, нитроглицерин все еще остается эффективным пластификатором для многих приложений.

Эфиры азотной кислоты (нитроэфиры) оказались богатым источником энергетических пластификаторов. Наиболее известными эфирами азотной кислоты, используемыми на практике, являются триметилэтантринитрат (MTN или TMETN), триэтиленгликольдинитрат (TEGDN), диэтиленгликольдинитрат (DEGDN), этиленгликольдинитрат (EGDN или нитрогликоль), бутантриолтринитрат (BTTN). Будучи структурно подобными нитроглицерину, они разработаны с целью заменить этот материал; большинство перечисленных молекул включает некоторые части НГ.

MTN (TMETN) химически стабилен, нерастворим в воде и имеет низкую летучесть. TEGDN также химически стабилен и менее чувствителен к механическому воздействию, чем НГ, менее летуч, чем EGDN. EGDN — более эффективный пластификатор нитроклетчатки, чем НГ; обладает большей энергией, но заметно менее чувствителен к удару и, кроме того, характеризуется меньшей плотностью и большей летучестью, чем НГ. BTTN часто используется в ракетном топливе в качестве замены НГ, по сравнению с которым он имеет более низкую плотность, но улучшенную стабильность. Большинство энергетических нитроэфиров — это взрывчатые вещества класса HD 1.1, которые обладают низким критическим диаметром детонации, высокой летучестью и высокой чувствительностью, что делает их опасными в переработке.

3.2. Пластификаторы BDNPA/F

Пластификаторы, состоящие из бис-(2,2-динитропропил)ацетала (BDNPA) и бис-(2,2-динитропропил)формала (BDNPF), нашли широкое применение в энергетических составах [98]. Например, они присутствуют в ряде программ армии США, таких как программы для

танка M900, для создания низкочувствительных оружейных порохов LOVA и малочувствительного взрывчатого вещества PAX-2A, основанного на HMX.

Пластификаторы BDNPA/F — это, как правило, смесь BDNPA и BDNPF 50/50. Формаль (BDNPF) — твердое вещество, немного менее энергетическое, чем жидкий ацеталь, используется для того, чтобы сформировать эвтектику с целью понижения точки плавления, что позволяет использовать пластификатор при более низких температурах [99]. BDNPA/F вначале получали окислительным нитрованием нитроэтана до 2,2-динитропропанола (DNPOH) с нитратом серебра в качестве катализатора [100]. Этот процесс нитрования был неэкономичным из-за проблем с отходами и потерями серебра ($\approx 1\%$). В последующем его изменили, включив стадию селективного хлорирования нитроэтана до 1-хлорнитроэтана. Замена хлорированных растворителей метил-трет-бутиловым эфиром (MTBE) сделала этот процесс безвредным для окружающей среды. Нитрование теперь выполняется недорогими солями персульфата в качестве окислителя с каталитической добавкой ферроцианида калия. Кроме того, синтез BDNPA/F в настоящее время автоматизирован и идет непрерывно, что дает высокий выход продукта [101].

Следует отметить, что при использовании в PBX пластификатор BDNPA/F недостаточно эффективен для понижения температуры стеклования и вязкости неотвержденных составов. Кроме того, BDNPA/F может стать нестабильным в суровых условиях эксплуатации при повышенных температурах ($>74\text{ }^{\circ}\text{C}$) и высоких ударных нагрузках.

3.3. Азидопластификаторы

Низкие механические свойства полимеров с азидными группами, например GAP, могут быть заметно улучшены за счет включения энергетических азидофункциональных пластификаторов. Синтез азидофункциональных полимеров с низкой молекулярной массой, как, например, пластификаторы на основе GAP, можно проводить в простом единичном процессе, включающем в себя замещение азидом атомов хлора в мономере эпихлоргидрина (ECH) и сопровождаемом полимеризацией без участия катализатора [102]. Пластификаторы GAP совместимы с полимерами на основе GAP, так же

Таблица 7
Физико-химические свойства
GAP-диола и GAP-триола [82]

| Характеристики | GAP-диол | GAP-триол |
|--|-------------|-----------|
| Плотность, г/см ³ | 1.29 | 1.29 |
| Теплота образования, Дж/г | 1 167 | 1 167 |
| Молекулярная масса | 1 700 ± 300 | ≥900 |
| Количество функциональных групп | 2.0 | 2.5 ÷ 3.0 |
| Стабильность в вакууме, мл/г (200 ч, 100 °С) | ≥3 | ≥3 |
| Температура стеклования, °С | -45 | -45 |

как и со сложными нитроэфирами, такими как тринитробутан (ВТТН) и триметилпол-тринитрозтан (ТМЕТН). Свойства диольных и триольных пластификаторов GAP даны в табл. 7.

Эффект пластичности исчезает, когда концевые гидроксильные группы пластификатора реагируют с изоцианатом (сшивающий агент), эффективно связывая пластификатор в поперечно-сшитую полимерную матрицу. В работе [103] описан синтез глицидилазидного пластификатора с концевыми азидными группами (GAPA), который не содержит реакционных конечных гидроксильных групп, доступных для отверждения изоцианатом. GAPA — бледно-желтая жидкость с малой молекулярной массой, низкой температурой стеклования и хорошей стабильностью.

3.4. Пластификатор K10

Пластификатор K10, также известный как рованит (Rowanite), является нитроароматическим пластификатором [104], состоящим из смеси 2,4-динитроэтилбензола и 2,4,6-тринитроэтилбензола (65/35). K10 производится компанией «Королевские оружейные заводы» в Великобритании и применяется в качестве энергетического пластификатора в пластичных взрывчатых веществах. K10 — прозрачная желтая или оранжевая жидкость класса (токсической) опасности 6.1 по британской классификации. Пластификатор K10 плохо совместим с азидом свинца и другими первичными взрывчатыми веществами.

3.5. Нитратоэтилнитраминные пластификаторы

Представители семейства нитратоэтилнитраминов (NENA) служат эффективными пластификаторами в энергетических составах, особенно в нитроцеллюлозных системах. NENA содержат группы нитроэфиров и нитраминов. NENA стали известны в 1940-х годах, когда соединение DINA (динитроксиэтилнитрамин) начали использовать в качестве беспламенного оружейного топлива в морском флоте [97]. Но только в конце 1970-х годов исследователи военно-воздушной базы США Эглин применили NENA при создании оружейного топлива с низкими температурой пламени и молекулярной массой продуктов горения [105]. NENA легко производится нитрованием коммерчески доступных алкилэтаноламидов с высоким выходом продукта (80 %).

Наличие NENA в качестве пластификаторов в оружейном и ракетном топливах придает последним такие полезные свойства, как высокая скорость горения, пониженная температура пламени, низкая молекулярная масса газообразных продуктов горения и достаточно высокий удельный импульс (при умеренной загрузке 60 ÷ 70 % RDX в связующем нитроклетчатка/NENA). Пластификаторы NENA обладают хорошей термической устойчивостью, легко пластифицируют нитроцеллюлозу и другие полимеры, придают топливам умеренную чувствительность к удару [106]. Их недостатком является потенциальная несовместимость с перхлоратом аммония [95]. В прошлом аналогичная проблема для сложных нитроэфиров и перхлората аммония была решена включением в топливные составы сквенджеров (ловушек свободных радикалов), 2-нитродифениламина либо щелочных добавок, например бикарбоната натрия. Ни одно из этих соединений не доказало свою эффективность для NENA.

3.6. Оксетановые пластификаторы

Для увеличения физической и химической совместимости и ограничения миграции пластификатора создаются соединения, максимально соответствующие структуре матрицы полимера. С этой целью приготавливаются линейные олигомеры NIMMO (полимеры, содержащие не более 10 единиц мономера), чтобы использовать их в качестве пластификаторов в

связующих системах с polyNIMMO [95]. Олигомерный NIMMO имеет более низкую температуру стеклования, чем циклический тетрамер, но все еще содержит мономер NIMMO. Для того чтобы удалить концевые гидроксильные группы и предотвратить нежелательную реакцию с изоцианатным сшивающим агентом, олигомерный NIMMO подвергают нитрованию (нитрование увеличивает также кислородный баланс и энергию связующей системы) [15]. Реакция с азотным ангидридом в течение 30 мин при 10 °С обеспечивает полную конверсию в олигомеры с нитратными окончаниями без признаков разрушения цепи. Нитрование с избыточным N₂O₅ преобразовывает остаточный мономер NIMMO в TMETN.

3.7. GLYN-димерный пластификатор

Линейная молекула GLYN-димера значительно меньше молекулы polyGLYN [107]. Как и в случае с олигомером NIMMO, нитрование увеличивает кислородный баланс и энергетическое содержание и предотвращает нежелательную реакцию пластификатора с изоцианатом. GLYN-димер — это обычно смесь олигомеров с низкой температурой стеклования (−64.9 °С) и чувствительностью к удару, сравнимой с таковой для нитроэфиров, таких как BTTN и TMETN. У GLYN-димера расчетная мощность взрыва выше, чем у K10, бутил-нитратоэтилнитрамина (BuNENA) и BDNPA/F. Первые исследования системы связующего polyGLYN с пластификатором GLYN-димером показали, что получены легко отверждаемые связки с хорошими механическими свойствами. Ожидается, что GLYN-димер будет проявлять меньшую способность к миграции, чем известные пластификаторы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Задача создания высокоэнергетических газогенераторных систем остается актуальной в наши дни. Пути ее решения сформулированы в обобщающих работах [108, 109], где показано, что для достижения максимальной энергетической эффективности твердых топлив необходимо оптимизировать параметры каждого компонента смеси, а также массовое содержание компонентов. При этом необходимо учитывать многоцелевое назначение связующего, которое должно обеспечить реологические параметры топливной массы, обуславливающие возмож-

ность применения литьевой технологии, а также обеспечить механические параметры отвержденного топлива, позволяющие эффективно его использовать при варьируемой начальной температуре и действующих перегрузках. Вместе с тем связующее должно давать продукты горения с минимальной молекулярной массой и обладать высокой энтальпией образования. Следует отметить, что согласно теоретическим оценкам [110] при использовании «активного» связующего вида (C_xH_yN_zO_e)_n с энтальпией образования $\Delta H_f = 42$ ккал/кг (175 Дж/г) в составе твердого топлива на основе гипотетического окислителя с $\Delta H_f > 800$ ккал/кг (3333 Дж/г) полностью отпадает необходимость включения в топливо металлического горючего (алюминия). Такое топливо будет обладать высоким удельным импульсом и позволит решить проблемы двухфазных потерь импульса реактивной силы и эрозионного износа критического сечения сопла. Однако эта задача до сих пор не решена и требуются значительные усилия химиков-синтетиков и технологов, чтобы добиться положительных результатов.

Известно, что на начальном этапе развития в смесевых ракетных топливах применялись простейшие углеводородные связующие, начиная с битума. Впоследствии на замену «инертным» связующим пришли «активные» или энергетические связующие. Исторически в зарубежных исследованиях изучаются в основном пути создания унитарных энергетических связующих (GAR, BAMO и др.), тогда как работы русских исследователей в значительной мере посвящены использованию энергетических пластификаторов в сочетании с высокоэнтальпийными инертными связующими. Исчерпывающие сведения о достижениях в области энергонасыщенных полимеров содержатся в недавно опубликованных монографиях [95, 111].

Следует отметить, что требования к характеристикам энергетических полимеров при проектировании и создании взрывчатых веществ с полимерным связующим оказываются менее жесткими, чем в случае твердых ракетных топлив. Это обусловлено, в частности, тем, что содержание полимера в РВХ существенно ниже, чем в топливах, и не требуется обеспечивать разнообразные физико-механические характеристики, а также повышенный кислородный баланс системы. Соот-

ветственно, замена инертного полимера на активный зачастую не дает реальных преимуществ в работоспособности РВХ. Однако использование активных полимеров может оказаться эффективным для увеличения прочности заряда взрывчатого вещества без потери его энергосодержания.

Развитие и совершенствование технологии производства РВХ на современном уровне предусматривает выполнение требований экологической безопасности. В частности, это касается ограничения широко применяемых в настоящее время токсичных органических растворителей. Новый способ производства РВХ без органических растворителей предложен недавно в [112]. Отсутствие в рабочем цикле экологически вредных растворителей (например, дихлорметана, CH_2Cl_2) позволяет снизить экологический ущерб от производства взрывчатых веществ. Рабочий процесс построен на использовании термочувствительного материала поли-N-изопропилакриламида (polyPNIPAM), который при температуре ниже критической ($\approx 32^\circ\text{C}$) хорошо растворяется в воде, а при более высокой температуре проявляет гидрофобные свойства. При этом индивидуальные полимерные цепи начинают образовывать коллоидальные агрегаты с включением частиц взрывчатого вещества. Полученное пластичное взрывчатое вещество обладает пониженной чувствительностью к удару. В частности, для РВХ, состоящего из 97.5 % CL-20 и 2.5 % PNIPAM, высота падения груза, обуславливающая детонацию, в два раза больше, чем для РВХ состава CL-20/Estane (97.5/2.5), изготовленного по классической технологии с испарением органических растворителей.

Другой способ экологически безопасного производства малочувствительных РВХ изложен в [113]. В качестве связующего предложен хлорированный парафин, что позволяет полностью исключить пластификаторы, ухудшающие сохранность и работоспособность РВХ. Хлорированный парафин имеет ряд преимуществ по сравнению с типичными связующими. Он представляет собой вязкую жидкость с высокой температурой кипения (либо температура кипения отсутствует), но в то же время с низкой температурой стеклования (-50°C) и имеет свойства ньютоновской жидкости, сохраняя постоянную вязкость в процессе компактирования. Хлорированный парафин демонстрирует высокую адгезию к кристаллам взрыв-

чатого вещества и огнепреградительные свойства. Чувствительность к удару РВХ, содержащих 6 % хлорированного парафина (52 % Cl), оказалась на низком уровне: в тесте с водным слоем детонация инициировалась при давлении 26 кбар.

Еще одно нововведение в технологии производства РВХ связано с использованием клик-химии. Клик-реакции для синтеза новых энергетических пластификаторов описаны в [114]. Планируется, что такие пластификаторы найдут применение в производстве литьевых РВХ и повысят энергетическое содержание РВХ. Установлено, что новые реакционноспособные пластификаторы работают как традиционные пластификаторы на начальной стадии приготовления топливной смеси, но затем включаются посредством клик-реакции в процесс отверждения полиуретанового связующего. Эта реакция действует на алкиновые группы пластификатора и на азидные группы в преполимере, например глицидилазидополимере. Способность пластификатора реагировать с матрицей преполимера обуславливает отсутствие экссудации пластификатора даже при относительно большом его содержании в связующем. В то же время присущие ему эксплозифорные группы $\text{C}-\text{NO}_2$ и $\text{N}-\text{NO}_3$ оказываются более стабильными, чем группы $-\text{N}_3$ и $\text{O}-\text{NO}_2$.

Исследования в области высокоэнергетических полимеров ведутся широким фронтом, включая теоретические работы на различных уровнях детализации физико-химических превращений. Так, на микроуровне с помощью методов молекулярной динамики в [115] изучены механические свойства РВХ на основе ϵ -CL-20, НМХ и ТАТВ, которые содержали различные фторполимеры в качестве связующих. Обнаружено, что механические свойства зависят от вида кристаллической плоскости взрывчатого вещества, с которой контактирует связующее. В частности, для ϵ -CL-20 величина силы сцепления изменяется в ряду $(001) > (100) > (010)$. Это означает, что при смачивании CL-20 фторполимер концентрируется вблизи грани (001).

В рамках микроуровневого подхода с помощью метода Reax FF было изучено термическое разложение RDX при наличии либо отсутствии цепей полимера Estane [116]. Теоретически показано, что при термическом разложении RDX наличие цепей полимера уменьшает скорость разложения (количество фрагментов) молекулы взрывчатого вещества. Давле-

ние взрыва системы RDX — полимер оказалось ниже, чем для чистого RDX, из-за меньшего количества образующихся фрагментов. Результаты этого моделирования свидетельствуют об уменьшенной чувствительности системы RDX — полимер к тепловой нагрузке.

Большой интерес представляют результаты моделирования поведения энергетических систем на мезоуровне, шкала которого определяется размерами гетерогенных компонентов [117]. Хотя выделение энергии при реагировании энергетического вещества происходит на молекулярном уровне, ее преобразование в другие формы (тепловую и механическую) осуществляется через мезоскопическую структуру, обуславливая проявление так называемых мезоскопических эффектов. Моделирование с применением методов молекулярной динамики позволило объяснить механизм необратимого увеличения размеров кристаллов ТАТВ при циклическом нагреве РВХ. Показано [118], что эффект необратимого увеличения размера кристалла не проявляется на отдельных кристаллах ТАТВ, а возникает при взаимодействии кристаллов друг с другом в присутствии связующего. Моделирование также показало, что степень проявления эффекта зависит от природы связующего и его можно существенно понизить в случае использования аморфного фторполимера СУТОР. Интересные данные получены в рамках моделирования изоэнтропического нагружения смеси связующего и кристаллов НМХ [119]. Найдено, что основная деформация на начальной фазе происходит в точках контакта больших зерен НМХ; последующая деформация идет в объеме связующего в промежутках между зернами. Иницирование энергетической системы осуществляется в локальных зонах концентрации энергии (горячих точках), образовавшихся вследствие пластической деформации крупных кристаллов НМХ.

Наконец, моделирование на макроскопическом уровне имеет целью предсказание механического поведения систем РВХ, осложненного взаимодействием механических характеристик полимерного связующего и кристаллического взрывчатого вещества. Разрушение РВХ в первую очередь обусловлено разрывом связи между полимером и кристаллом взрывчатого вещества. Континуальная модель повреждений не в состоянии описать межфазное разрушение РВХ, и необходимо использовать дискретную модель, основанную на когезивных законах

и позволяющую исследовать процессы межфазного разрушения [120]. В случае РВХ разрушение на поверхности контакта полимер — кристалл зависит от темпа нагружения в связи с вязкоэластичной природой полимерного связующего. Наряду с межфазным разрывом, в процессе разрушения большую роль играет фракционирование кристаллов взрывчатого вещества. При этом кристаллы демонстрируют различный отклик на действие деформации разных знаков. Например, кристаллы НМХ в случае растягивающих усилий проявляют свойства упругого твердого вещества, а при сжатии демонстрируют эластично-пластичное поведение, которое описывается в рамках континуального подхода. Таким образом, механическое поведение РВХ следует моделировать на основе комбинации континуального и дискретного подходов [121].

Необходимо отметить, что функционирование энергетических материалов определяется сложным взаимодействием физико-химических процессов, характеризующихся сильно различающимися пространственными и временными масштабами. Разработка многомасштабных методологий моделирования таких процессов находится на ранней стадии [95, 122], и задача состоит в том, чтобы построить корреляции между параметрами атомной/молекулярной структуры вещества и его мезоскопическими характеристиками, а затем и макроскопическими свойствами. Для более глубокого понимания поведения энергонасыщенных полимеров в составах порохов, твердых топлив и взрывчатых веществ с полимерным связующим необходимо продолжить работы по теоретическому моделированию и экспериментальному исследованию новых энергетических соединений, включая синтез выбранных соединений и оценку баллистических характеристик составов на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Colclough M. E., Desai H., Millar R. W., Stewart M. J., Golding P. Energetic polymers as binders in composite propellants and explosives // *Polym. Adv. Technol.* — 1994. — V. 5. — P. 554–560.
2. Meßmer A., Bohnlein-Maßu J. Untersuchungen zum Einsatz von POLYNIMMO in Treibladungspulvern // 28th Intern. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, Germany, 1997. — P. 116–121.
3. Bunyan P. F. An investigation of the thermal decomposition of poly(3-nitratomethyl-3-

- methyloxetane) // *Thermochim. Acta.* — 1992. — V. 207. — P. 147.
4. **Desai H., Cunliffe A. V., Hamid J., Honey P. J., Stewart M. J.** Synthesis and characterization of α , ω -hydroxy and nitrato oligomers of 3,3-(nitratomethyl) methane oxetane (NIMMO) and glycidyl nitrate (GLYN) // *Polymer.* — 1996. — V. 37, N 15. — P. 3461.
 5. **Willer R. W., Pay R. S.** Process for producing improved poly (glycidyl nitrate): U. S. Pat. 5120827. — 1992.
 6. **Bobinski J., Carignan Y. P.** Study of the nitration of methyl cellulose // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1967. — V. 11. — P. 727.
 7. **Starussr M., Orresj E., Helana H., Raftb N., Itnera R., Deane N. D.** Synthesis and characterization of picryl cellulose // *Can. J. Chem.* — 1987. — V. 65. — P. 1891.
 8. **Durgapal U. C., Dutta P. K., Mishra S. C., Pant J.** Investigations on polyvinyl nitrate as a high energetic material // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 1995. — V. 20, N 2. — P. 64.
 9. **Roland C. M., Bohm G. G. A.** Macromolecular diffusion and the autoadhesion of polybutadiene macromolecules // *Macromolecules.* — 1985. — V. 18. — P. 1310.
 10. **Colclough M. E., Paul N. C.** Nitrated hydroxy-terminated polybutadiene: synthesis and properties // *Amer. Chem. Soc.: ACS Symp. Ser.* — 1996. — V. 623. — P. 97–103.
 11. **Florczyk B., Bogusz R., Skupinski W., et al.** Study of the effect of nitrated hydroxyl-terminated polybutadiene (NHTPB) on the properties of heterogeneous rocket propellants // *Centr. Eur. J. Energ. Mater.* — 2015. — V. 12, N 4. — P. 841–854.
 12. **Wang Q., Wang L., Zhang X., Mi Zh.** Thermal stability and kinetic of decomposition of nitrated HTPB // *J. Hazard. Mater.* — 2009. — V. 172. — P. 1659–1664.
 13. **Diaz E., Brousseau P., Ampleman G., Prud'homme R. E.** Heats of combustion and formation of new energetic thermoplastic elastomers based on GAP, polyNIMMO and polyGLYN // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2003. — V. 28, N 3. — P. 101–106.
 14. **Campbell C. J.** Energetic oxetane propellants: U. S. Pat. 6217682. — 2001.
 15. **Stewart M., Arber A., Bragg G., et al.** Novel energetic monomers and polymers prepared using dinitrogen pentoxide chemistry // 21th Intern. Annu. Conf. ICT., Karlsruhe, Germany, 1990. — P. 3.
 16. **Sanderson A. J. et al.** Process for making stable cured poly(glycidyl nitrate): U. S. Pat. 6730181. — 2004.
 17. **Singh M., Kanungo B. K., Bansal T. K.** Effect of low molecular weight diol and triol on hydroxy-terminated polybutadiene prepolymer based polyurethane network properties // *Ind. J. Eng. Mater. Sci.* — 2000. — V. 7. — P. 378–384.
 18. **Millar R. L., Stern A. G., Day R. S.** Process for producing improved poly(glycidyl nitrate): U. S. Pat. 5017356. — 1992.
 19. **Desai H. J., Cunliffe A. V., Millar R. W., et al.** Synthesis of narrow molecular weight α, ω -hydroxy telechelic poly(glycidyl nitrate) and estimation of theoretical heat of explosion // *Polymer.* — 1996. — V. 37, N 15. — P. 3471–3476.
 20. **Талавар М. Б., Сивабалан Р., Аннияпан М., Горе Г. М., Астана С. Н., Гандхе Б. Р.** Новые тенденции в области создания перспективных высокоэнергетических материалов // *Физика горения и взрыва.* — 2007. — Т. 43, № 1. — С. 72–85.
 21. **Kosowski B., Meyersand C., Robitelle D., et al.** Cyclodextrin polymer nitrate // 31st Intern. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, Germany, 2000. — P. 12.
 22. **Consaga J. P.** Energetic composites of cyclodextrin nitrates esters and nitrate ester plasticizers: U. S. Pat. 5114506. — 1992.
 23. **Mohan Y. M., Raju K. M.** Synthesis and characterization of low molecular weight azido polymers as high energetic plasticizers // *Intern. J. Polym. Anal. Charact.* — 2004. — V. 9. — P. 289.
 24. **Flanagan J. E.** Azido esters: U. S. Pat. 4419286. — 1983.
 25. **Berkowitz P. T.** Synthesis and polymerization of 3-azidooxetane: U. S. Pat. 4414384. — 1983.
 26. **Mohan Y. M.** Synthesis, spectral and DSC analysis of glycidyl azide polymers containing different initiating diol units // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2004. — V. 93, N 5. — P. 2157.
 27. **Pisharath S., Ang H. G.** Synthesis and thermal decomposition of GAP—poly(BAMO) copolymer // *Polym. Degrad. Stabil.* — 2007. — V. 92, N 7. — P. 1365.
 28. **Bellamy A. J., King D. S., Golding P.** Synthesis of energetic polymers by the introduction of energetic groups onto polymeric primary and secondary amines // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2004. — V. 29. — P. 166.
 29. **Paraskos A. J.** One pot procedure for poly glycidyl nitrate and modification: U. S. Pat. 7714078 B2. — 2010.
 30. **Kim E. S., Yang V., Liao Y.-C.** Modeling of HMX/GAP pseudo-propellant combustion // *Combust. Flame.* — 2002. — V. 131. — P. 227–245.
 31. **Leeming W. B. H., Marshal E. J., Bull H., Rodgers M. J.** An investigation into polyGLYN cure stability // 27th Intern. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, Germany, 1996. — P. 99.
 32. **Oliveira J. I. S., Diniz M. F., Kawamoto A. M., Dutra R. C. L.** MIR/NIR/FIR characterization of poly-AMMO and poly-BAMO and their precursors as energetic binder to be used in solid propellants // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2006. — V. 31. — P. 395–400.

33. **Miyazaki T., Kubota N.** Energetics of BAMO // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 1992. — V. 17. — P. 5–9.
34. **Kiselev V. G., Cheblakov P. B., Gritsan N. P.** Tautomerism and thermal decomposition of tetrazole: high-level ab initio study // *J. Phys. Chem. A.* — 2011. — V. 115, N 9. — P. 1743.
35. **Carney J. R., Lightstone J. M., Thomas P., Richard J.** Fuel-rich explosive energy release: oxidizer concentration dependence // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2009. — V. 34, N 4. — P. 291.
36. **Stamatis D., Jiang X., Beloni E., Dreizin E. L.** Aluminum burn rate modifiers based on reactive nanocomposite powders // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2010. — V. 35, N 3. — P. 260.
37. **Simoes P., Pedroso L., Portugal A.** New propellant component. Part II. Study of a PSAN/DNAM/HTPB based formulations // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2001. — V. 26. — P. 278.
38. **Pedroso L. M., Castro M. A., Simoes P., Portugal A.** Melamine/epichlorohydrin prepolymers: syntheses and characterization // *Polymer.* — 2005. — V. 46. — P. 1766.
39. **Kaiser D. W., Zane J. K.** Alkoxyated mixtures of di- and triamino-1,3,5-triazine-polyols and a process for their production: U. S. Pat. 3256281. — 1966.
40. **Kucharsky M., Lubczak J.** Synthesis of polyetherols with *s*-triazine ring catalyzed by tetrabutylammonium hydroxide // *Acta Polym.* — 1991. — V. 42, N 4. — P. 186.
41. **Lubczak J.** H-NMR study of reaction of melamine with oxiranes // *Appl. Polym. Sci.* — 1995. — V. 58. — P. 559.
42. **Lubczak J.** H-NMR study of the reaction of diacetylmelamine with oxiranes // *Appl. Spectrosc.* — 1997. — V. 51, N 3. — P. 438.
43. **Lubczak J.** N,N'-diacetylmelamine as a basic material to synthesize polyetherols // *Acta Polym.* — 1990. — V. 41, N 8. — P. 464.
44. **Lubczak R.** Novel phenol-formaldehyde resins, resols prepared using reactive solvents // *Macromolec. Mater. Eng.* — 2003. — V. 288, N 1. — P. 66.
45. **Lubczak J.** N,N'-diacetylmelamine as a basic material to synthesize polyetherols // *Ind. J. Chem.* — 1994. — V. 33B. — P. 651.
46. **Shenshui Z., Quinaggio L.** Synthesis and polymerisation of oligo (Oxyethylene) macromonomer // *Chin. J. Polym. Sci.* — 1993. — V. 11, N 3. — P. 261.
47. **Lubczak J.** Study of reaction between N,N,N',N',N'-pentakis (hydroxymethyl) melamine and ethylene or propylene oxide // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1997. — V. 65. — P. 2589.
48. **Lubczak J.** Synthesis of *s*-triazine polyetherols from bis(methoxymethyl) melamine and oxiranes // *J. Appl. Polym. Sci.* — 1997. — V. 66. — P. 423.
49. **Lubczak R.** Bifunctional oligoetherols with carbazole ring // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2008. — V. 110, N 6. — P. 3501.
50. **Xue H., Gao H., Shreeve J. M.** Energetic polymer salts from 1-vinyl-1,2,4-triazole derivatives // *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* — 2008. — V. 46. — P. 2414.
51. **Kizhnyaev V. N., Vereshchagin L. I., Verhözina O. N., et al.** Triazole and tetrazole containing energetic compounds // *Proc. 34th Intern. Annu. Conf. ICT., Karlsruhe, Germany, 2003.* — P. 75.
52. **Ostrovskii V. A., Pevzner M. S., Kofman T. P., et al.** Energetic 1,2,4-triazoles and tetrazoles. Synthesis, structure and properties // *Targets in Heterocyclic Systems. Ital. Chem. Soc.* — 1999. — V. 3. — P. 467–526.
53. **Agrawal J. P.** Recent trends in high energy materials // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1998. — V. 24. — P. 1–30.
54. **Gao H., Shreeve J. M.** Azole-based energetic salts // *ACS Public., Chem. Rev.* — 2011. — dx.doi.org/10.1021/cr200039c.
55. **Washiro S., Yoshizawa M., Nakajima H., Ohno H.** Highly ion conductive flexible films composed of network polymers based on polymerizable ionic liquids // *Polymer.* — 2004. — V. 45. — P. 1577.
56. **Yoshizawa M., Ohno H.** Synthesis of molten salt-type polymer brush and effect of brush structure on the ionic conductivity // *Electrochim. Acta.* — 2001. — V. 46. — P. 1723.
57. **Tang J. B., Tang H. D., Sun W. L., Plancher H., Radosz M.** Poly(ionic liquid)s: a new material with enhanced and fast CO₂ absorption // *Chem. Commun.* — 2005. — V. 26. — P. 3325.
58. **Xue H., Gao H., Shreeve J. M.** Energetic polymer salts from 1-vinyl-1,2,4-triazole derivatives // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* — 2008. — V. 46. — P. 2414.
59. **Kawamoto A. M., Holand J. A. S.** Synthesis and characterization of glycidyl azide-r-(3,3-bis(azidomethyl)oxetane) copolymers // *Propell. Explos., Pyrotech.* — 2008. — V. 33. — P. 365.
60. **Ahad E.** Azido thermoplastic elastomers: U. S. Pat. 5223056. — 1993.
61. **Nair J. K., Satpute R. S., Mukundan T., et al.** Synthesis and characterization of bis-azido methyl oxetane (BAMO) its precursors, polymer and copolymer with THF // *Def. Sci. J.* — 2002. — V. 52, N 2. — P. 147.
62. **Badgajar D. M., Talawar M. B., Asthana S. N., Mahulikar P. P.** Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview // *J. Hazard. Mater.* — 2008. — V. 151, N 2-3. — P. 289.
63. **Tam V., Ahad B. E., Rheume D., Whitehead R.** Evaluation of branched glycidyl azide polymer purified by solvent extraction // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 1997. — V. 36, N 6. — P. 2219.

64. **Malik A. A., Manser G. E., Carson R. P., Archibald T. G.** Solvent-free process for the synthesis of energetic oxetane monomers: U. S. Pat. 5523424. — 1996.
65. **Frankel M. B., Flanagan J. E.** Energetic hydroxy-terminated azido polymer: U. S. Pat. 4268450. — 1981.
66. **Provatas A.** Characterisation and polymerisation studies of energetic binders // DSTO-TR-1171, DSTO, Edinburgh. — 2001.
67. **Kshirsagar A. D., Hundiwale D. G., Mahulikar P. P.** Efficient method for the synthesis of glicidilazide polymers using microwave (MW) // 46th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2015. — P. 47.
68. **Manser G. E.** Thermoplastic elastomers having alternate crystalline structure for use as high energy binders: U. S. Pat. 5210153. — 1993.
69. **Lynch K. M., Dallet W. P.** Improved preparations of 3-chloro-2-(chloromethyl)-1-propene and 1,1-dibromo-2,2-bis(chloromethyl)cyclopropane: Intermediates in the synthesis of [1.1.1]propellane // J. Org. Chem. — V. 60. — P. 4666.
70. **Keicher T., Janitschek W., Schaller U., Krause H.** Synthesis and properties of random co-polymer poly-(GA/BAMO) as energetic binder // 45th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2014. — P. 101.
71. **Sanghavi R. R., Asthana S. N., Singh H.** Thermoplastic elastomers (TPEs) as binders for futuristic propellant and explosive. A review // J. Polym. Mater. — 2000. — V. 17. — P. 221.
72. **Sanghavi R. R., Asthana S. N., Karrir J. S., Singh H.** Combustion and thermal behavior of ballistically modified EVA and Estane based RDX-AP propellants // J. Energ. Mater. — 2002. — V. 20, N 2. — P. 97–134.
73. **Sikder A. K., Sikder N.** 1,3,3-Trinitroazetidene (TNAZ), a melt-cast explosive: synthesis, characterization and thermal behaviour // J. Hazard. Mater. — 2006. — V. 113. — P. 34.
74. **Urbanski T.** Chemistry and Technology of Explosives. — New York: Pergamon Press, 1984. — V. 4. — P. 152.
75. **Burrows K. S.** New explosives for insensitive munitions: A comparative evaluation // Paper presented at the Insensitive Munitions and Energetic Materials Symposium, Bordeaux, France, 8–11 Oct. 2001. — V. 1. — P. 230–238.
76. **Bocksteiner G., Billon H.** Insensitive polymer bonded main charge explosive PBXW-115 // Binder and Formulation Studies, MRL-TR-91-54, AMRL, DSTO, 1992.
77. **Bailey A., Murray S. G.** Explosives, propellants and pyrotechnics // Land Warfare: Brassey's New Battlefield Weapons Systems and Technology Series / F. Hartley, R. G. Lee (Eds). — 1989. — V. 2.
78. **Wild R., Maasberg W.** Energetic materials for insensitive munitions // Paper presented at the 5th Seminar: New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice University, Czech Republic, 24–25 Apr. 2002. — P. 383–398.
79. **Akhavan J.** The Chemistry of Explosives. — Cambridge: RSC Paperbacks, 1998.
80. **Govindan G., Athithan S. K.** Studies on curing of polyurethane propellant binder system // Propell., Explos., Pyrotech. — 1994. — V. 19, N 5. — P. 240.
81. **Fordham S.** High explosives and propellants. — Oxford: Pergamon Press, 1966. — V. 1.
82. **Finck B., Graindorge H.** New molecules for high energy materials // 27th Intern. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, Germany, 1996. — P. 23.
83. **Tsang M. Y., Vinas C., Teixidor F., et al.** Synthesis, structure, and catalytic applications for ortho- and meta-carboranyl based NBN pincer-Pd complexes // Inorg. Chem. — 2014. — V. 53, N 17. — P. 9284–9295.
84. **Clark S. L., Goldstein H., Heying L. T.** Organoboron copolymers and method for their preparation: U. S. Pat. 3121117. — 1964.
85. **Goldstein H. L., Heying T. L.** Organoboron polymers and process of making same: U. S. Pat. 3109031. — 1963.
86. **Hill W. E., Beason L. R.** Composite propellant including gem-Nf₂-alkyl carborane: U. S. Pat. 3764417. — 1973.
87. **Бекасова Н. И., Комарова Н. Г.** Влияние карборановых группировок и строения окружающих их органических фрагментов на реакционную способность мономеров и свойства полимеров // Успехи химии. — 1992. — Т. 61, № 3. — С. 647–667.
88. **Захаркин Л. И., Калинин В. Н., Подвицкая Л. С.** О сравнительной реакционной способности орто-, мета- и паракарборанов // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1970. — N 6. — С. 1297–1302.
89. **Dave P. R., Forohar F., Axenrod T., et al.** Preparation of cyclotriphosphazene polynitramines // Joint Intern. Symp. on Energetic Materials, American Defence Preparedness Association, New Orleans, 1992.
90. **Provatas A.** Energetic plasticizer migration studies // J. Energ. Mater. — 2003. — V. 21. — P. 237–245.
91. **Chapman R. D., Welker M. F., Kreutzberger C. B. J.** Polyalkoxyphosphazenes by room-temperature polymerization of an electronegative phosphoranimine monomer // Inorg. Organomet. Polym. — 1996. — V. 6, N 3. — P. 267.
92. **Allcock H. R., Maher A. E., Ambler C. M.** Side group exchange in poly(organophosphazenes) with fluoroalkoxy substituents // Macromolecules. — 2003. — V. 36. — P. 5566.
93. **Allcock H. R., Kim Y. B.** Synthesis, characterization, and modification of poly(organophosphazenes) with both 2,2,2-trifluoroethoxy and phenoxy side groups // Macromolecules. — 1994. — V. 27. — P. 3933.

94. **Gabler D. G., Haw J. F.** Hydrolysis of poly(dichlorophosphazene) // *Macromolecules*. — 1991. — V. 24, N 14. — P. 421.
95. **Ang H. G., Pisharath S.** Energetic polymers: binders and plasticizers for enhancing performance. — Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012.
96. **Provatas A.** Energetic polymers and plasticizers for explosive formulations: A review of recent advances // DSTO-TR-0966. — 2000.
97. **Cumming A. S.** Focus area report for propellants and explosives // TTCP, W-4, Energetic Materials and Propulsion Technology, 22nd Meeting. — 1997. — P. 112.
98. **Miller R. S.** Research on new energetic materials // Decomposition, Combustion, and Detonation Chemistry of Energetic Materials: Materials Res. Soc. Symp. Proc. — 1996. — V. 418. — P. 3.
99. **Damavarapu R., Mezger M., Baum K., Lovatob J. M.** New approach to BDNPA/F // Insensitive Munitions Technology Symp., VA, 6–9th June, 1994.
100. **Adolph H. G.** Bis(dinitropropyl)formal/dinitrobutyl dinitropropyl formal plasticizer: U. S. Pat. 4997499. — 1991.
101. **Wardle B. R., Hamilton S., Geslin M., et al.** An environmentally favorable continuous process for the synthesis of BDNPA/F // 30th Intern. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, Germany, 1999. — P. 39-1.
102. **Ahad E.** Direct conversion of epichlorohydrin to glycidyl azide polymer: U. S. Pat. 4891438. — 1990.
103. **Ampleman G.** Synthesis of a diazido terminated energetic plasticizer: U. S. Pat. 5124463. — 1992.
104. **Agrawal J. P.** High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics. — Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2015.
105. **Simmons R. L.** Thermo chemistry of NENA plasticizers // 25th Intern. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, Germany, 1994. — P. 10.
106. **Johnson R. A., Mullay J. J.** Stability and performance characteristics of NENA materials and formulations // Joint Intern. Symp. on Energetic Materials Technology, New Orleans, LA, 5–7 October, 1992.
107. **Cliff M.** PolyGLYN binder studies and PBX formulation: technical achievements from a LTA to DERA Fort Halstead // DSTO-TR-0884. — Salisbury, SA, 1999.
108. **Сакович Г. В.** Методология построения и практического применения композиционных материалов с дисперсным наполнителем // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1990. — № 10. — С. 2354–2375.
109. **Sakovich G. V.** Design principles of advanced solid propellants // *J. Propul. Power.* — 1995. — V. 11, N 4. — P. 830–837.
110. **Комаров В. Ф., Шандаков В. А.** Твердые топлива, их особенности и области применения // *Физика горения и взрыва*. — 1999. — Т. 35, № 2. — С. 30–34.
111. **Михайлов Ю. М., Бадамшина Э. Р.** Энергонасыщенные полимеры: синтез, структура, свойства. — М.: ГосНИИ «Расчет», 2008.
112. **Gong F., Wu P., Yang Z., Liu X.** A novel and green method for producing polymer bonded explosives (PBX) by using thermo-responsive PNIPAM as binder // 47th Intern. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, Germany, 2016. — P. 58.
113. **Hahma A., Licha J., Kaiser F., et al.** Plastic bonded shock intensive explosives without plasticizers // 45th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2014. — P. 9.
114. **Kim J. S., Kim S. H., Kwon Y., Kim H. S.** Synthesis of reactive energetic plasticizers with clickable functionality to control processing properties of castable PBX's // 44th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2013. — P. 44.
115. **Xu X. J., Xiao J. J., Zhu W., et al.** Molecular dynamics simulation of pure ϵ -CL-20 and ϵ -CL-20 based PBXs // *J. Phys. Chem. B*. — 2006. — V. 110. — P. 7203–7207.
116. **Zhang L., Zybin S. V., van Duin A. C. T., et al.** Thermal decomposition of energetic materials by REAXFF reactive molecular dynamics // 14th Amer. Phys. Soc. Topical Conf. on Shock Compression of Condensed Matter, 2005. — P. 589–592.
117. **Baer M. R.** Modeling heterogeneous energetic materials at the mesoscale // *Thermochim. Acta*. — 2002. — V. 284. — P. 351–367.
118. **Maiti A., Gee R. H., Hoffman D. M., Fried L. E.** Irreversible volume growth in polymer-bounded powder system effects of crystalline anisotropy, particle size distribution and binder strength // *J. Appl. Phys.* — 2008. — V. 103. — 053504.
119. **Baer M. R., Hall C. A., Gustavsen R. I., et al.** Isentropic loading experiments of a PBX and constituents // *J. Appl. Phys.* — 2007. — V. 101. — 034906.
120. **Tan H., Liu C., Huang Y., Guebelle P. H.** The cohesive law for the particle/matrix interfaces in high explosives // *J. Mech. Phys. Solids*. — 2005. — V. 53, N 8. — P. 1892–1917.
121. **Menikoff R., Thomas D. S.** Constituent properties of HMX needed for mesoscale simulations // *Combust. Theor. Model.* — 2002. — V. 6, N 1. — P. 103–125.
122. **Matous K., Inglis H. M., Gu X., et al.** Multiscale modeling of solid propellants: from particle packing to failure // *Compos. Sci. Technol.* — 2007. — V. 67. — P. 1694–1708.