

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 547.556.3 : 547.793.2 : 547.793.3

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОФУРОКСАНОВ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

© 2021 г. И. Н. Зюзин¹, В. М. Волохов¹, Д. Б. Лемперт^{1*}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: lempert@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 03.06.2020;
после доработки 24.07.2020;
принята в печать 20.08.2020

Изучены энергетические возможности трех энергоемких компонентов, содержащих фуроксановые циклы и азогруппы. Проведена оценка этих соединений как основных наполнителей смесевых твердых ракетных топлив. Показано, что энергетическая эффективность рассмотренных соединений растет в ряду: 3,3'-ди(4-нитрофуроксан-3-ил)-5,5'-азо-1,2,4-оксадиазол (I) < (Z)-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-с:3',4'-с:3'',4''-g][1,2]диазоцин 1,4,11-триоксид (III) < 4,4'-динитро-3,3'-азофуроксан (II).

Ключевые слова: азосоединения, фуроксаны, 1,2,5-оксадиазол-2-оксиды, 1,2,4-оксадиазолы, 3,3'-ди(4-нитрофуроксан-3-ил)-5,5'-азо-1,2,4-оксадиазол, смесевое твердое ракетное топливо, СТРТ, окислитель, удельный импульс, эффективный импульс.

DOI: 10.31857/S0207401X21090107

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых мощных энергоемких соединений всегда был и остается актуальным, так как при любом росте энергетических свойств имеющихся компонентов, все равно будет стоять задача по превышению уже достигнутого уровня. Кроме того, сам вопрос, есть ли предел концентрации потенциальной энергии, которую можно извлечь из реального химического вещества, остается одним из важнейших предметов фундаментальных исследований.

В последние два-три десятилетия резко увеличилось количество публикаций в области синтеза новых производных фуразанов и фуроксанов (1,2,5-оксадиазолов и 1,2,5-оксадиазол-2-оксидов). Но лишь в малой части этих работ решались задачи оптимального использования этих соединений в композициях смесового твердого ракетного топлива (СТРТ) [1–7]. Во многих работах [8–22] новые производные фуразанов и фуроксанов предлагали в качестве взрывчатых веществ (ВВ), и именно детонационные характеристики исследуемого соединения как индивидуального объекта служили одним из основных критериев качества таких соединений. Энергетические и баллистические характеристики ракетных топлив, построенных на основе изучаемых соединений, как правило, подробно не изучались. В части работ вновь синтезированные энергоемкие соединения рассчитывали в качестве компонентов ракетных

топлив только как индивидуальное соединение, т.е. как монотопливо. Такой подход не продуктивен, так как энергетические и баллистические характеристики ракетных топлив зависят не только от элементного состава, энтальпии образования и плотности изучаемого соединения, но и от параметров других компонентов, входящих в композицию, от их природы и содержания [23]. Особенно это касается окислителей, занимающих значительную часть в композиции.

Производные фуроксанов, как правило, превосходят фуразаны по энергетическим показателям за счет очевидного преимущества в элементном составе – дополнительного атома кислорода на гетероцикл при практически той же величине энтальпии образования в расчете на 1 моль. С другой стороны, одним из эффективных приемов повышения энергетики при конструировании новых энергоемких соединений служит использование азо-группы ($-N=N-$) в качестве мостика между гетероциклами [9–16, 24–26].

Известны считанные единицы соединений, в молекулах которых фуроксаны сочетаются с азо-группой [9–13]. Один из таких азогетероциклов (соединение I, рис. 1) синтезирован совсем недавно [9]. В работе [9] для соединения I определена структура, экспериментально измерены его плотность, термическая стабильность и чувствительность к механическим воздействиям, а энтальпия образования и детонационные характеристики

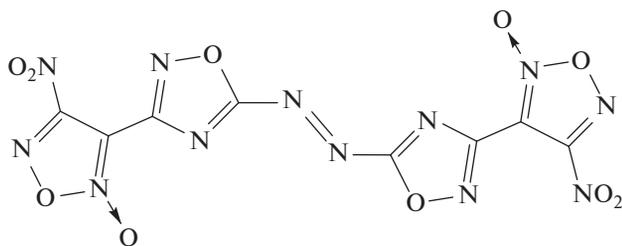


Рис. 1. Структурная формула соединения $C_8N_{12}O_{10}$ – 3,3'-ди(4-нитрофуроксан-3-ил)-5,5'-азо-1,2,4-оксадиазола (I) [9].

получены расчетными методами (табл. 1). Авторы работы [9] молекулу соединения I конструировали целенаправленно, взяв за основу молекулу соединения II [11] (рис. 2).

Соединение II имеет рекордную скорость детонации (10000 м/с) среди всех известных ВВ. Однако за рекорды приходится платить. Высокая чувствительность к механическим воздействиям (на уровне инициирующих ВВ [28]) и термическая стабильность на пределе допустимого (табл. 1) препятствуют практическому использованию этого уникального соединения. С целью улучшить эти показатели авторы работы [9] в молекуле соединения II азо-группу и реакционноспособные фуроксановые циклы разделили относительно инертными ядрами 1,2,4-оксадиазола. И действительно, в работе [9] отмечается, что чувствительность полученного ими соединения I к механическим воздействиям оказалась даже ниже, чем у октогена, (чувствительность к удару – 12 и 8 Дж соответственно), не говоря уже о соединении II (< 1 Дж). Термическая стабильность соединения I оказалась лучше по сравнению с соединением II (температура начала интенсивного разложения составляет 180 и 119°C соответственно [9]). При этом плотность соединения I по сравнению с соединением II снизилась не сильно (1.92 против 2.002 г/см³), а расчетная энтальпия ΔH_f° стала даже выше (2800 против 2322 кДж/кг). Однако надо

иметь в виду, что ΔH_f° соединения II в свое время была измерена экспериментально и довольно тщательно (2327 кДж/кг [27] и 2318 кДж/кг [28], в среднем – 2322 кДж/кг). Расчетные же методы авторов работы [9] вызывают некоторые сомнения (не указан метод расчета), особенно при оценке энтальпии сублимации. Поэтому ниже в обсуждении результатов ΔH_f° соединения I мы независимо оценили его ΔH_f° на основе ΔH_f° соединения II с использованием экспериментальных величин ΔH_f° кристаллических соединений IV–VII. Вычисленная нами энтальпия ΔH_f° соединения I оказалась существенно более низкой по сравнению с данными работы [9] (2136 против 2800 кДж/кг) и, по нашему мнению, гораздо более реалистичной. Столь большое различие между этими величинами должно кардинально повлиять на результаты баллистической эффективности СТРТ на основе соединения I, поэтому в термодинамических расчетах использовали оцененную нами величину ΔH_f° соединения I, а именно, 2136 кДж/кг.

В настоящей работе проведено сравнение энергетического потенциала соединения I не только с соединением II, но и с еще одним уникальным азофуроксаном III (рис. 2), молекула которого представляет собой замкнутую цепочку из трех ядер фуроксана и азогруппы. Соединение III описано тоже совсем недавно [10], его свойства представлены в табл. 1.

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Баллистическую эффективность исследуемых соединений оценивали расчетным путем на примере композиций СТРТ, содержащих эти вещества в качестве основного компонента, алюминий, как энергетический компонент, и одно из двух типовых связующих [1, 4, 29], а именно:

а) обычное углеводородное связующее (УС, $C_{73.17}H_{120}$; стандартная энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = -393$ кДж/кг; $\rho = 0.91$ г/см³ и

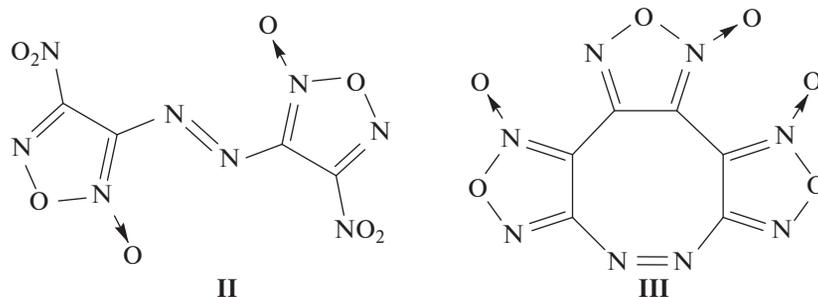


Рис. 2. Структурные формулы соединений II и III. II – 4,4'-динитро-3,3'-азофуроксан ($C_4N_8O_8$) [11]; III – (Z)-трис([1,2,5]оксадиазола)[3,4-с:3',4'-е:3'',4''-g][1,2]дiazоцин 1,4,11-триоксид ($C_6N_8O_6$) [10].

Таблица 1. Физико-химические свойства соединений I–III

Соединение	Брутто-формула	$\Delta H_f^{\circ a}$		ρ^b , г/см ³	N ^e , %	α^z	D^d , м/с	IS ^e , Дж	FS ^ж , Н	T_m^3 , °С	T_{dec}^u , °С
		кДж/моль	кДж/кг								
I	C ₈ N ₁₂ O ₁₀	906 ^к	2136 ^к	1.92	39.6	0.625	9020 ^а	12	42	167	180
II	C ₄ N ₈ O ₈	670.3 [27]	2327	2.002	38.9	1	10000 ^м	<1	48	–	128 [11]
		667.8 [28]	2318								119 [9]
III	C ₆ N ₈ O ₆	894.9 [10]	3196	1.895	40.0	0.5	9220	5.0	80	144.5	167

^a Стандартная энтальпия образования (расчетная).

^b Плотность (экспериментальная).

^e Процентное содержание азота в соединении.

^z Коэффициент обеспечения молекулы кислородом (для соединения C_xH_yN_zO_w $\alpha = 2w/(4x + y)$).

^d Скорость детонации (расчетная).

^e Чувствительность к удару (экспериментальная).

^ж Чувствительность к трению (экспериментальная).

³ Температура плавления.

^u Температура разложения.

^к Расчет по изодесмическим реакциям (1) и (2), выполненный в настоящей работе.

^а Скорость детонации вычислена нами на базе $\Delta H_f^{\circ} = 2136$ кДж/кг.

^м Скорость детонации получена экстраполяцией экспериментальных данных при плотностях запрессовки: 1.77, 1.88 и 1.94 г/см³ [11].

б) активное связующее (АС, C_{18,96}H_{34,64}N_{19,16}O_{29,32}; $\Delta H_f^{\circ} = -757$ кДж/кг; $\rho = 1.49$ г/см³).

Расчет величин удельного импульса I_{sp} (при давлениях в камере сгорания $P_c = 40$ атм и на срезе сопла $P_a = 1$ атм) и температур горения T_c вели с помощью программы термодинамических равновесий ТЕРРА [30]. Поскольку баллистическая эффективность зависит не только от I_{sp} , но и от плотности СТРТ, и при этом вклад плотности в эффективность разный для различных ступеней ракетной системы, то топливные композиции сравнивали по так называемой величине эффективного импульса $I_{ef}(3)$ на третьей ступени ракетных систем:

$I_{ef}(3) = I_{sp} + 25(\rho - 1.7)$, где ρ – плотность топлива в г/см³ [31].

Для Al-содержащих композиций учитывали потери в величине I_{sp} из-за двухфазности продуктов сгорания (0.22% на каждый 1% алюминия [32]) и поэтому сравнивали не величины I_{sp} и $I_{ef}(3)$, а I_{sp}^* и $I_{ef}^*(3)$:

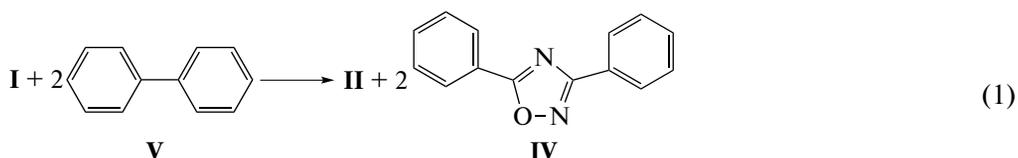
$I_{sp}^* = I_{sp}(1 - 0.022a)$; $I_{ef}^*(3) = I_{sp}^* + 25(\rho - 1.7)$, где a – содержание Al в %.

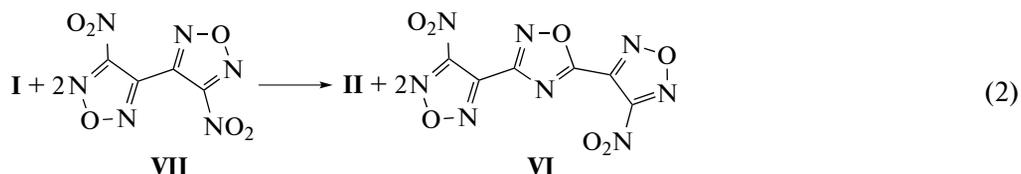
Для того, чтобы изготовить отвержденное изделие с приемлемыми физико-механическими

показателями и одновременно с этим обеспечить нужные реологические свойства неотвержденной топливной массы, содержание связующего должно быть не ниже 18–19 об.%, поэтому в настоящей работе рассматривали только композиции с содержанием связующего не ниже 18 об.%. Проводили сравнение только по баллистической эффективности на третьей ступени ($I_{ef}(3)$ или $I_{ef}^*(3)$), так как высокоимпульсные композиции наиболее ценны именно для верхних ступеней. Кроме того, когда речь идет о совсем новых веществах и тем более о веществах, обладающих повышенным уровнем чувствительности, то применять их на первых ступенях, где масса топлива существенно больше, чем на третьей, в настоящее время не оправдано. Другим показателем для сравнения была температура в камере сгорания (T_c), так как если T_c превышает ~3800 К, то необходимо утолщение (т.е. утяжеление) теплозащитного покрытия, что снижает баллистическую эффективность.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет ΔH_f° соединения I проводили на основании допущения о нулевой энтальпии изодесмических реакций (1) и (2).





Использовали экспериментальные энтальпии ΔH_f° соединений **II**, **IV–VII** (кДж/моль): **II** – 670.3 [27], **IV** – 207.1 [33] и 217.1 [34] (среднее – 212.1 кДж/моль), **V** – 96.7 [35] и 100.5 [36] (среднее – 98.6), **VI** – 544.8 [36], **VII** – 422.6 [37].

Расчет по реакции (1): $\Delta H_f^\circ(\mathbf{I}) = \Delta H_f^\circ(\mathbf{II}) + 2(\Delta H_f^\circ(\mathbf{IV}) - \Delta H_f^\circ(\mathbf{V})) = 897.5$ кДж/моль = 2116 кДж/кг.

Расчет по реакции (2): $\Delta H_f^\circ(\mathbf{I}) = \Delta H_f^\circ(\mathbf{II}) + 2(\Delta H_f^\circ(\mathbf{VI}) - \Delta H_f^\circ(\mathbf{VII})) = 914.7$ кДж/моль = 2156 кДж/кг. Вычисленные по реакциям (1) и (2) $\Delta H_f^\circ(\mathbf{I})$ имеют довольно близкие значения; для термодинамических расчетов использовали среднее арифметическое этих двух величин: $\Delta H_f^\circ(\mathbf{I}) = 906.1$ кДж/моль = 2136 кДж/кг.

Все три исследуемых компонента **I–III** очень близки по содержанию азота (от 38.9 до 40.0 мас.%), имеют высокие плотности (примерно от 1.9 до 2.0 г/см³) и энтальпии образования (ΔH_f° выше 2130 кДж/кг). Главное различие между соединениями **I–III** состоит в содержании кислорода, показателем которого служит коэффициент насыщения кислородом α ($\alpha = 2O/(4C + N)$, где O, C и N – число соответствующих атомов в молекуле). Значение α варьируется от 0.5 у соединения **III** до 1.0 у соединения **II**, соединение **I** зани-

мает промежуточное положение ($\alpha = 0.625$). При этом, чем выше коэффициент α , тем ниже ΔH_f° , что вполне естественно, так как коэффициент α растет с увеличением доли нитрогрупп в молекуле, а введение нитрогрупп понижает ΔH_f° . Разные величины α обуславливают и выбор связующего, способного обеспечить максимальную баллистическую эффективность. Для основных наполнителей с величиной α ниже ~0.8 следует применять активное связующее, если же α выше ~1.2, то оптимально углеводородное связующее, в промежуточном случае оптимальна определенная смесь обоих связующих [5].

Так как по показателю α соединение **I** уступает даже октогену (0.625 и 0.667 соответственно), то его следует использовать в составах СТРТ со связующим, имеющим высокую величину α , т.е. с АС. Полученные данные приведены в табл. 2.

В бинарном составе на основе соединения **I** и при минимально допустимом содержании АС (18 об.%) достигаются величины I_{sp} и $I_{ef}(3)$, равные 254.6 и 258.2 с соответственно, величина T_c (3707 К) ниже дозированной (3800 К). Повышение массовой (и объемной) доли АС приводит к постепенному снижению T_c , I_{sp} и $I_{ef}(3)$. Отметим, что полученные показатели по величине $I_{ef}(3)$ далеко не рекордные, многие нитропроизводные азо- и азоксифуранов [6] в бинарных композициях со свя-

Таблица 2. Энергетические характеристики композиций СТРТ на основе соединения **I** с активным связующим (АС) при объемном содержании связующего не ниже 18%

№ строки	Al, %	Активное связующее		ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с	I_{sp}^* , с	$I_{ef}^*(3)$, с
		мас.%	об.%						
1	0	14.6	18.1	1.842	3707	254.6	258.2	254.6	258.2
2	0	15	18.5	1.840	3702	254.6	258.1	254.6	258.1
3	0	16	19.7	1.835	3690	254.6	257.7	254.6	257.7
4	0	18	22.0	1.825	3665	253.9	257.1	253.9	257.1
5	0	20	24.4	1.815	3640	253.5	256.4	253.5	256.4
6	2	14.4	17.9	1.854	3777	256.2	260.0	255.0	258.9
7	2.5	14.4	17.9	1.856	3800	256.5	260.4	255.1	259.0
8	3	14.4	18.0	1.859	3816	256.8	260.8	255.1	259.1
9	4	16	19.9	1.856	3830	257.2	261.1	254.9	258.8
10	4	17	21.1	1.851	3816	257.0	260.8	254.7	258.5
11	4	18	22.3	1.845	3803	256.8	260.5	254.6	258.2

Таблица 3. Энергетические характеристики композиций СТРТ на основе соединения II со связующим (УС, АС или их смесь) при объемном содержании связующего не ниже 18%

№ строки	Связующее			ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с
	УС, мас.%	АС, мас.%	об.%				
1	9.1	0	18.0	1.803	3747	265.9	268.5
2	9.3	0	18.4	1.800	3737	265.6	268.1
3	9.5	0	18.7	1.796	3727	265.3	267.7
4	10	0	19.6	1.786	3700	264.5	266.6
5	10.5	0	20.5	1.777	3630	262.5	264.4
6	7.8	2	18.0	1.818	3774	266.7	269.6
7	6.5	4	18.0	1.832	3792	267.0	270.3
8	5.2	6	18.0	1.847	3800	266.7	270.3
9	3.9	8	18.0	1.862	3800	265.8	269.8
10	2.7	10	18.1	1.875	3790	264.4	268.8
11	1.4	12	18.1	1.891	3780	262.6	267.4
12	0	14.1	18.1	1.908	3764	260.3	265.5
13	0	14.5	18.5	1.905	3760	260.4	265.5
14	0	15	19.2	1.902	3758	260.4	265.5
15	0	15.5	19.8	1.899	3755	260.5	265.5
16	0	16	20.4	1.896	3752	260.6	265.5

зующим позволяют достигнуть величин $I_{ef}(3)$ до 265 с. Введением алюминия поднять энергетические параметры системы “I + АС” почти не удается; оптимальный по величине импульса $I_{ef}^*(3)$ состав с добавкой 2.5% алюминия в рецептуру “I + АС” позволяет ненамного (на 0.8 с) поднять $I_{ef}^*(3)$, но T_c при этом уже достигает предельной величины 3800 К.

Таким образом, при условии “объемное содержание связующего не ниже 18%, а $T_c < 3800$ К”, наибольшие величины I_{sp}^* и $I_{ef}^*(3)$ показывает бинарная рецептура соединения I с 14.4 мас.% АС и 2.5% Al с величинами $I_{sp} = 256.5$ с; $I_{ef}(3) = 260.4$ с; $I_{sp}^* = 255.1$ с; $I_{ef}^*(3) = 259.0$ с; $T_c = 3800$ К (табл. 2, строка № 7, жирный шрифт).

Компонент II, описанный в 1998 году [11], является отчасти аналогом компонента I. Высокий показатель α соединения II требует иной компоновки рецептур СТРТ на его основе, а именно, нужно применять углеводородное связующее (УС) или его смесь с АС [5]. В табл. 3 представлены результаты расчетов.

Из табл. 3 видно, что если в рецептуре использовать только АС (строки №№ 12–16), рост его объем-

ного содержания от 18 до 20.4 об.% почти не отражается на величинах I_{sp} , $I_{ef}(3)$ и T_c : $I_{sp} = 260.4$ – 260.6 с, $I_{ef}(3) = 265.5$ с при $T_c = \sim 3760$ К, что является очень хорошим результатом по сравнению как с топливами, не содержащими алюминий, так и с содержащими гидрид алюминия и окислитель АДНА (например, композиция 25% АС + 25% гидрид алюминия + 50% АДНА с $I_{sp} = 276$ с; $I_{ef}(3) = 274.5$ с; $I_{ef}^*(3) = 260.8$ с [38]). Но если компоновать рецептуру на основе УС с теми же ограничениями (объемная доля связующего не ниже 18%, а $T_c < 3800$ К), то, как и ожидалось, состав с 9.1% УС, т.е. с объемной долей связующего 18 об.%, (табл. 3, строка № 1) имеет $I_{sp} = 265.9$ с, $I_{ef}(3) = 268.5$ с при $T_c = 3747$ К, т.е. состав с УС, судя по величине $I_{ef}(3)$, оказывается несколько лучше, чем с активным связующим. Применение смесового связующего УС + АС позволяет еще повысить $I_{ef}(3)$. Найдено оптимальное массовое соотношение УС : АС = $\sim 1 : 1$ (табл. 3, № 7, 8), при котором наблюдается максимум по величинам I_{sp} (266.7–267.0 с) и $I_{ef}(3)$ (270.3 с) (рис. 3) при $T_c = 3800$ К.

Показано, что введение алюминия в составы с соединением II при учете потерь удельного импульса на двухфазность продуктов сгорания практиче-

Таблица 4. Энергетические характеристики бинарных композиций СТРТ на основе соединения III с активным связующим (АС) при объемном содержании связующего не ниже 18%

№ строки	Связующее		ρ , г/см ³	T_c , К	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с
	АС, мас.%	об.%				
1	14.7	18.0	1.822	3894	262.1	265.1
2	16	19.5	1.816	3870	261.7	264.6
3	19	23.0	1.802	3800	260.6	263.1
4	20	24.1	1.797	3778	260.2	262.7
5	22	26.4	1.788	3740	259.5	261.7
6	24	28.7	1.779	3700	258.9	260.8
7	25	29.8	1.774	3684	258.5	260.4

ски не повышает I_{sp}^* и $I_{ef}^*(3)$ в отличие от того, как это наблюдалось в составах с соединением I. Причиной тому, по всей видимости, повышенная величина ΔH_f° соединения II относительно соединения I.

Соединение III, имеющее низкую величину коэффициента α (0.5), должно компоноваться только с активным связующим. Несмотря на то, что у соединения III ΔH_f° существенно выше, чем у соединения II, но из-за пониженной величины α соединение III оказывается несколько менее эффективным компонентом СТРТ. При поставленном условии " $T_c < 3800$ К и объемная доля связующего не ниже 18%" максимальная величина $I_{ef}(3) = 263.1$ с достигается только при повышении

объемной доли связующего до 23% (19 вес.%) (табл. 4, строка № 3). Долю связующего пришлось повышать до 19 вес.% (23 об.%), чтобы снизить T_c — при объемной доле связующего 18% T_c была около 3900 К, но и $I_{ef}(3)$ была 265.1 с.

Введение алюминия в составы с компонентом III, как и в составах с компонентом II, не повышает I_{sp}^* и $I_{ef}^*(3)$, что вполне естественно с учетом очень высокой ΔH_f° компонента III (на 874 кДж/кг выше, чем у II). Кроме того, при введении алюминия растет T_c . По сравнению с соединением I соединение III показывает существенно более высокие энергетические показатели.

В табл. 5 сведены составы с изучаемыми наполнителями, показывающие максимальные величины I_{sp}^* и $I_{ef}^*(3)$ (напомним, что в составах без металла I_{sp}^* и $I_{ef}^*(3)$ равны I_{sp} и $I_{ef}(3)$ соответственно), достигаемые для каждого наполнителя при условиях $T_c < 3800$ К и объемной доле связующего не ниже 18%.

Из табл. 5 видно, что по величине $I_{ef}^*(3)$ соединение II опережает все остальные наполнители. Соединение III проигрывает компоненту II примерно 7 с; соединение I — примерно 11 с. В табл. 5 специально внесены данные (строка I-a) по достижимому уровню энергетических свойств соединением I, если бы его ΔH_f° была равна 2800 кДж/кг, как это было определено в работе [9]. Завышенная на 480 кДж/кг энтальпия ΔH_f° соединения I по сравнению с нашей оценкой дала бы прирост величин удельного и эффективного импульсов на 7–8 с. Но даже с явно завышенной ΔH_f° компонент I-a проигрывает компоненту II более 4 с. Подчеркнем, что мы полностью уверены в неверном (завышенном) значении ΔH_f° , определенном в работе [9]. Столь существенное расхождение —

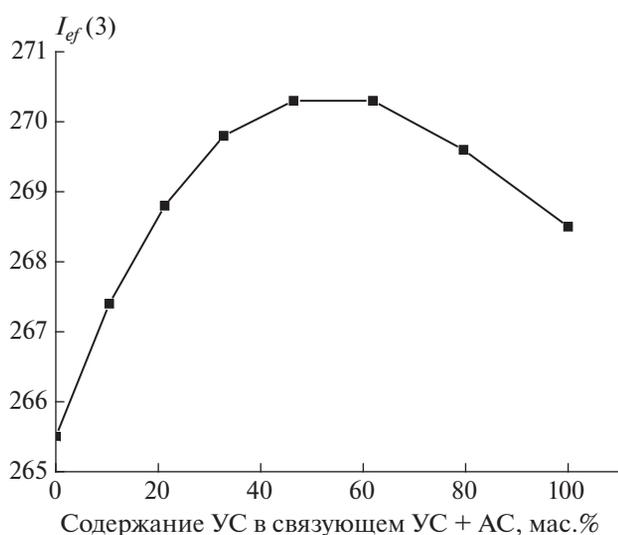


Рис. 3. Зависимость величины $I_{ef}(3)$ состава "АС + УС + II" от доли УС в суммарном связующем "УС + АС" при объемном содержании связующего 18%.

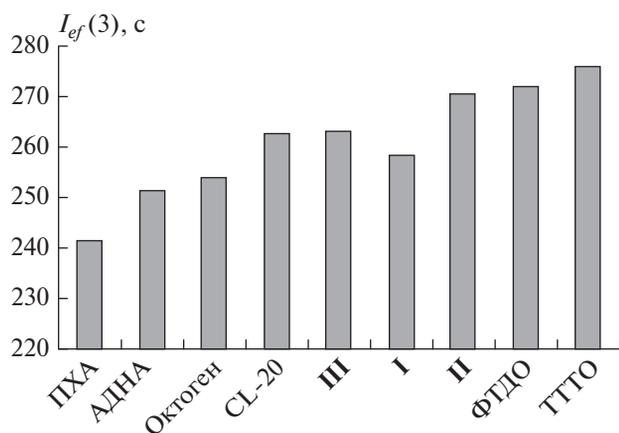


Рис. 4. Достигаемые величины $I_{ef}(3)$ бинарных композиций “энергоемкий наполнитель + связующее” от природы энергоемкого наполнителя при условии, что доля связующего не ниже 18 об.%, T_c не выше 3800 К.

веский аргумент в пользу критического анализа расчетных значений ΔH_f° для потенциальных компонентов СТРТ, а для наиболее перспективных из них весьма актуальным остается экспериментальное измерение ΔH_f° [2, 39].

Для наглядности в табл. 6 и на рис. 4 приведены примерные величины достигаемых значений $I_{ef}(3)$ композиций с тем же условием: “объемная доля связующего не ниже 18% и $T_c < 3800$ К”, содержащих в качестве основного окислителя наиболее распространенные компоненты (окислители) СТРТ и несколько реальных уже синтезированных окислителей, обеспечивающих максимальные значения $I_{ef}(3)$ топлив без металла, и сравнить с ними три компонента, рассмотренные в данной работе.

Видно, что соединение **I** по величине $I_{ef}(3)$ опережает только ПХА, АДНА и октоген. Соеди-

нение **II** опережает все компоненты из табл. 6 кроме ФТДО и ТТТО. Соединение **III** опережает соединение **I**, ПХА, АДНА и октоген и практически эквивалентен CL-20.

ВЫВОДЫ

1. Высказано предположение, что энтальпия образования недавно синтезированного соединения 3,3'-ди(4-нитрофуроксан-3-ил)-5,5'-азо-1,2,4-оксадиазола (**I**) должна быть существенно ниже, чем указано в первоисточнике (2800 кДж/кг). Оценка его энтальпии образования, выполненная в данной работе методом изодесмических схем, подтвердила это предположение и показала существенно более низкую величину энтальпии образования соединения **I** (2136 кДж/кг).

2. 4,4'-Динитро-3,3'-азофуроксан (**II**) показывает максимальную баллистическую эффективность при использовании смесового связующего (активное с углеводородным в определенном отношении) и позволяет достигнуть величин удельного импульса на уровне 267 с, что немного уступает составам на основе наиболее мощных окислителей – фуразано[3,4-е][1,2,3,4]тетразин 4,6-диоксида (ФТДО) и [1,2,3,4]тетразино[5,6-е][1,2,3,4]тетразин 1,3,6,8-тетраоксида (ТТТО).

3. (Z)-Трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-с:3',4'-e:3",4"-g][1,2]диазоцин 1,4,11-триоксид (**III**) показывает максимальную баллистическую эффективность при использовании активного связующего и позволяет достигнуть величин удельного импульса на уровне 260 с, что соответствует составам на основе CL-20.

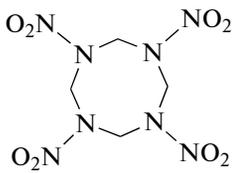
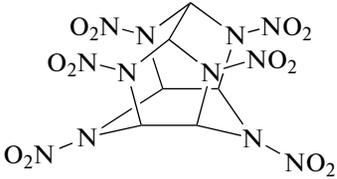
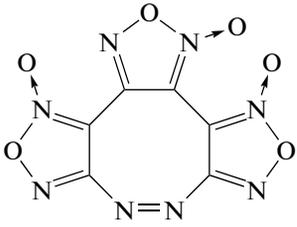
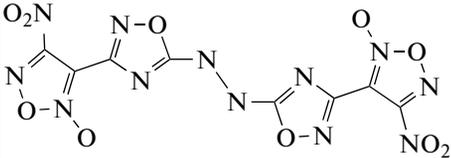
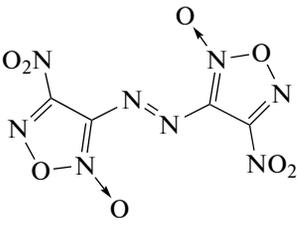
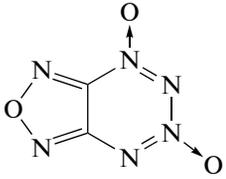
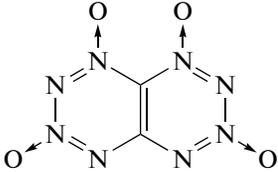
4. 3,3'-Ди(4-нитрофуроксан-3-ил)-5,5'-азо-1,2,4-оксадиазол (**I**) показывает максимальную баллистическую эффективность при использовании активного связующего и позволяет достигнуть величин удельного импульса около 255 с, что уступает уровню энергетики, которую может обеспе-

Таблица 5. Составы с максимальной величиной эффективного импульса $I_{ef}^*(3)$ при условии, что объемная доля связующего не ниже 18% и $T_c < 3800$ К

Основной компонент			Связующее			Al, %	T_c , К	ρ , г/см ³	I_{sp}^* , с	$I_{ef}^*(3)$, с
Соединение	ΔH_f° , кДж/кг	%	УС, мас.%	АС, мас.%	об.%					
I	2136	83.1	0	14.4	18.0	2.5	3797	1.857	255.1	259.1
I-a	2800	80	0	20	24.4	0	3800	1.815	263.0	265.9
II	2322	89.5	6.5	4	18.1	0	3792	1.832	267.0	270.3
III	3196	81	0	19	23.0	0	3800	1.802	260.6	263.1

Примечание: **I-a** – вещество **I**, но с величиной ΔH_f° , равной 2800 кДж/кг по оценке из работы [9].

Таблица 6. Максимально достигаемые величины $I_{ef}(3)$ бинарных комплексов “компонент + связующее” при условии, что объемная доля связующего не ниже 18%, а $T_c < 3800$ К

Компонент	Формула	Связующее	I_{sp} , с	$I_{ef}(3)$, с	Особенности
ПХА	NH_4ClO_4	УС	240.4	241.6	Малочувствителен
АДНА	$NH_4N_3O_4$	УС	250.9	251.3	Низкая температура плавления
Октоген		АС	251	254.2	Среднечувствительный
CL-20		АС	257	263	Очень чувствительный
III		УС	260.6	263.1	Между очень и среднечувствительным
I		АС	254.6	258.2	Малочувствителен [9]
II		Смесь АС с УС	267.0	270.3	Чрезвычайно чувствителен
ФТДО		АС	271.5	272.0	Чрезвычайно чувствителен
ТТГО		УС или АС	272.0 (АС) 275.0 (УС)	274.0 (АС) 276.0 (УС)	Весьма чувствителен и не устойчив к воздействию влаги

Примечание: ФТДО – фуразано[3,4-с][1,2,3,4]тетразин 4,6-диоксид. ТТГО – [1,2,3,4]тетразино[5,6-е][1,2,3,4]тетразин 1,3,6,8-тетраоксид.

чить CL-20, но выше того уровня, который обеспечивает октоген.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
2. Лемперт Д.Б., Казаков А.И., Санников В.С. и др. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 2. С. 29; <https://doi.org/10.15372/FGV20190203>
3. Зюзин И.Н., Казаков А.И., Лемперт Д.Б. и др. // Там же. № 3. С. 92; <https://doi.org/10.15372/FGV20190310>
4. Дорофеенко Е.М., Шереметев А.Б., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 33; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19080041>
5. Дорофеенко Е.М., Согласнова С.И., Нечипоренко Г.Н., Лемперт Д.Б. // Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54. № 6. С. 78; <https://doi.org/10.15372/FGV20180609>
6. Лемперт Д.Б., Шереметев А.Б. // Химия гетероцикл. соединений. 2016. Т. 52. № 12. С. 1070.
7. Алдошин С.М., Лемперт Д.Б., Гончаров Т.К. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 2018.
8. Ферштат Л.Л., Махова Н.Н. // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 10. С. 1097.
9. Xiong H., Cheng G., Zhang Z., Yang H. // New J. Chem. 2019. V. 43. № 20. P. 7784; <https://doi.org/10.1039/C9NJ00955H>
10. Chunlin He, Naixiang Gao, Imler G.H. et al. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 20. P. 9391; <https://doi.org/10.1039/C8TA02274G>
11. Овчинников И.И., Махова Н.Н., Хмельницкий Л.И. и др. // Докл. АН. 1998. Т. 359. № 4. С. 499.
12. Xiong H., Yang H., Lei C. et al. // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 39. P. 14705; <https://doi.org/10.1039/C9DT02684C>
13. Larin A.A., Muravyev N.V., Pivkina A.N. et al. // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 16. P. 4225; <https://doi.org/10.1002/chem.201806378>
14. Tang Y., Gao H., Imler G.H., Parrish D.A., Shreeve J.M. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 94. P. 91477; <https://doi.org/10.1039/C6RA22007J>
15. Степанов А.И., Санников В.С., Дашко Д.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 2063.
16. Tang Y., He C., Mitchell L.A., Parrish D.A., Shreeve J.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 18. P. 5565; <https://doi.org/10.1002/anie.201601432>
17. Пагория Ф.Ф., Мао-Си Джан, Закерман Н.Б., ДеХоуп А.Д., Парриш Д.А. // Химия гетероцикл. соединений. 2017. Т. 53. № 6–7. С. 760.
18. Wang B., Xiong H., Cheng G., Yang H. // Chem. Plus Chem. 2018. V. 83. № 5. P. 439; <https://doi.org/10.1002/cplu.201800107>
19. Zhai L., Bi F., Luo Y. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 4321; <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39723-z>
20. Fershtat L.L., Ovchinnikov I.V., Epishina M.A. et al. // Chem. Plus Chem. 2017. V. 82. № 11. P. 1315; <https://doi.org/10.1002/cplu.201700340>
21. Fischer D., Klapötke T.M., Stierstorfer J. // Eur. J. Inorg. Chem. 2014. V. 2014. № 34. P. 5808; <https://doi.org/10.1002/ejic.201402960>
22. Zyuuzin I.N., Suponitsky K.Yu., Sheremetev A.B. // J. Heterocycl. Chem. 2012. V. 49. № 3. P. 561; <https://doi.org/10.1002/jhet.811>
23. Lempert D.B. // Chin. J. Explos. Propel. 2015. V. 38. № 4. P. 1; <https://doi.org/10.14077/j.issn.1007-7812.2015.04.00>
24. Zhao B., Li X., Wang P., Ding Y., Zhou Z. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 17. P. 14087; <https://doi.org/10.1039/C8NJ01180J>
25. Fischer D., Klapötke T.M., Piercey D.G., Stierstorfer J. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. № 15. P. 4602; <https://doi.org/10.1002/chem.201203493>
26. Годовикова Т.И., Возчикова С.А., Игнатьева Е.Л., Хмельницкий Л.И., Корсунский Б.Л. // Химия гетероцикл. соединений. 2003. Т. 39. № 4. С. 548.
27. Пепекин В.И., Корсунский Б.Л., Матюшин Ю.Н. // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44. № 1. С. 123.
28. Пепекин В.И., Корсунский Б.Л., Денисавев А.А. // Там же. № 5. С. 110.
29. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52; <https://doi.org/10.31857/s0207401X20090149>
30. Трусов Б.Г. // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2002. С. 483.
31. Павловец Г., Цуцуран В. Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. М.: Изд-во Министерства обороны, 2009.
32. Нечипоренко Г.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 10. С. 93.
33. Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. Thermodynamic Data of Organic Compounds. Second ed. London, New York: Chapman and Hall, 1986; <https://doi.org/10.1007/978-94-009-4099-4>
34. Stull D.R., Westrum E.F., Sinke G.C. The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1969.
35. Montgomery R.L., Rossini F.D., Mansson M. // J. Chem. Eng. Data. 1978. V. 23. № 2. P. 125; <https://doi.org/10.1021/je60077a021>
36. Cox J.D., Pilcher G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. London: Academic Press, 1970.
37. Bathelt H., Volk F., Weidel M. ICT-Database of Thermochemical Values. Version 7.0, Fraunhofer Institut für Chem. Technologie (ICT). Pfinztal (Germany), 2004.
38. Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н., Согласнова С.И. // Хим. физика. 1999. Т. 18. № 9. С. 86.
39. Конькова Т.С., Матюшин Ю.Н., Мирошниченко Е.А. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 47; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010045>