

## ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 547.556.3:547.796.1

# ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НЕКОТОРЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ С ДВУМЯ N-ТРИНИТРОМЕТИЛАЗОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОДНОЙ МОЛЕКУЛЕ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ СМЕСЕВЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 2022 г. И. Н. Зюзин<sup>1\*</sup>, И. Ю. Гудкова<sup>1</sup>, Д. Б. Лемперт<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\*E-mail: zuzin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 28.06.2021;

после доработки 14.09.2021;

принята в печать 20.09.2021

Рассмотрены энергетические и баллистические характеристики смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) на основе 3,6-динитро-1,4-бис(тринитрометил)-1,4-дигидропиразоло[4,3-с]пиразола (II) в сравнении с тремя N-тринитрометильными производными биазолов. Из четырех рассмотренных окислителей наиболее эффективным оказалось соединение II в бинарном составе с углеводородным связующим. Установлены количественные зависимости энергетических параметров топлива от свойств изучаемого соединения (основного наполнителя), доли алюминия и дополнительных окислителей в композиции и от типа связующего.

**Ключевые слова:** биазолы, нитроазолы, тринитрометил, 3,6-динитро-1,4-бис(тринитрометил)-1,4-дигидропиразоло[4,3-с]пиразол, смесевое твердое ракетное топливо, СТРТ, окислитель, термодинамические расчеты, удельный импульс, эффективный импульс, энергетические системы.

DOI: 10.31857/S0207401X2209014X

### ВВЕДЕНИЕ

Твердые ракетные топлива (СТРТ) содержат множество компонентов, но, как правило, основной компонент – окислитель (или смесь окислителей), и его доля в большинстве составов СТРТ больше половины. В последнее время направление поиска новых окислителей СТРТ постепенно смещается от неорганических солей к солям органических кислот и (или) оснований и далее – к органическим молекулярным кристаллам. Тринитрометильная группа – одна из наиболее полезных групп при конструировании молекул новых органических окислителей, особенно эффективная при замене кислого атома водорода у атома азота в высокоэнтальпийных азолах.

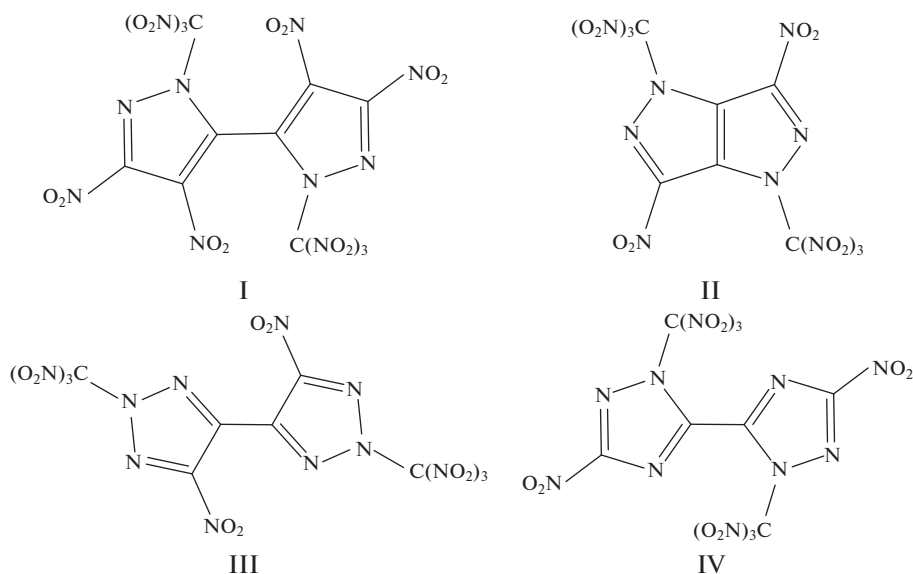
Цель настоящей работы – изучение возможности применения некоторых органических окислителей с двумя N-тринитрометилазольными фрагментами в одной молекуле для создания композиций СТРТ и термодинамическое обоснование данной задачи. Это – продолжение наших исследований по поиску потенциальных перспективных компонентов СТРТ среди известных энергоемких соединений [1–8].

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

#### 1. Выбор объектов изучения

В одной из недавних работ мы рассматривали в качестве компонентов СТРТ некоторые N-тринитрометильные производные моноазолов [2]. В то же время сочетание в одной молекуле нескольких гетероциклов – один из наиболее эффективных приемов конструирования новых энергоемких соединений. В результате, как правило, существенно увеличиваются плотность и температура плавления нового соединения. Известно довольно ограниченное число реально синтезированных N-тринитрометилазолов (в работе [2] мы сделали краткий обзор таких соединений). Еще меньше соединений, содержащих несколько N-тринитрометилазольных фрагментов в одной молекуле [9–15]. Из них четыре соединения (I–IV), на наш взгляд, наиболее перспективны в качестве потенциальных компонентов СТРТ (по предварительной оценке совокупности свойств). Структурные формулы соединений I–IV представлены на рис. 1. В табл. 1 приведены характеристики соединений I–IV.

Окислители I, III и IV, в молекулах которых пиразольные, 1,2,3- и 1,2,4-триазольные кольца



**Рис. 1.** Структурные формулы соединений **I–IV**: **I** – 4,4',5,5'-тетранитро-2,2'-бис(тринитрометил)-2H,2'H-3,3'-бипиразол [9]; **II** – 3,6-динитро-1,4-бис(тринитрометил)-1,4-дигидропиразоло[4,3-с]пиразол [10]; **III** – 5,5'-динитро-2,2'-бис(тринитрометил)-2H,2'H-4,4'-би(1,2,3-триазол) [11]; **IV** – 5,5'-динитро-2,2'-бис(тринитрометил)-2H,2'H-3,3'-би(1,2,4-триазол) [11].

соединены простой связью по атомам углерода, уже рассматривались в качестве компонентов СТРТ [9], лучшим из них оказалось соединение **I**. Соединение **II** синтезировано совсем недавно [10]. Основой его молекулы служат два пиразольных цикла, конденсированных по связи С–С. Окислитель **II** может составить конкуренцию соединению **I** [10, SuppInfo], но термодинамические расчеты в работе [10] выполнены только для некоторых модельных составов без их оп-

тимизации. В данной работе окислители **I–IV** сравниваются в композициях СТРТ с детальной оптимизацией рецептуры.

## 2. Методика расчетов

Создание СТРТ представляет собой сложную многофункциональную задачу, так как создаваемые составы должны не только обладать высокими энергетическими характеристиками, но и удо-

**Таблица 1.** Характеристики соединений **I–IV**

Соединение	Брутто-формула	$\Delta H_f^{o a}$		$\rho^b$ , г/см <sup>3</sup>	N <sup>c</sup> , %	$\alpha^e$	$\Omega_{CO_2}^d$	$D^e$ , м/с	IS <sup>жс</sup> , Дж	FS <sup>з</sup> , Н	$T_m^u$ , °С	$T_{dec}^к$ , °С	Литература
		кДж/моль	кДж/кг										
<b>I</b>	C <sub>8</sub> N <sub>14</sub> O <sub>20</sub>	522.5	854	2.021	32.0	1.25	+10.5	9320	9	215	123	125	[9]
<b>II</b>	C <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>16</sub>	580.3	1170	1.997	33.9	1.33	+12.9	9182	7	40	–	160	[10]
<b>III</b>	C <sub>6</sub> N <sub>14</sub> O <sub>16</sub>	472.0	901	1.921	37.4	1.33	+12.2	9070	5	126	141	141	[11]
<b>IV</b>	C <sub>6</sub> N <sub>14</sub> O <sub>16</sub>	334.0	637	1.831	37.4	1.33	+12.2	–	–	–	138	138	[11]

<sup>a</sup> Стандартная энтальпия образования (расчетная).

<sup>b</sup> Плотность (экспериментальная).

<sup>c</sup> Содержание азота в соединении.

<sup>e</sup> Коэффициент обеспечения молекулы кислородом (для соединения C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>N<sub>z</sub>O<sub>w</sub>  $\alpha = 2w/(4x + y)$ ).

<sup>d</sup>  $\Omega_{CO_2}$  – кислородный баланс с окислением углерода до CO<sub>2</sub> (для соединения C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>N<sub>z</sub>O<sub>w</sub>  $\Omega_{CO_2} = 800(2w - 4x - y)/M$ , где M – молекулярная масса).

<sup>e</sup> Скорость детонации (расчетная).

<sup>жс</sup> Чувствительность к удару (экспериментальная).

<sup>з</sup> Чувствительность к трению (экспериментальная).

<sup>u</sup> Температура плавления.

<sup>к</sup> Температура разложения.

влетворять многим требованиям, как например: химическая и термическая стабильность, приемлемая чувствительность и др. Энергетические свойства СТРТ определяются как характеристиками основного компонента, так и всей рецептуры. В результате удачного подбора компонентов и оптимизации их соотношения в составе СТРТ можно добиться максимально достижимой величины удельного импульса  $I_{sp}$  для имеющегося набора рассматриваемых компонентов. Однако в публикациях о новых энергоемких соединениях авторы, если и приводят величину удельного импульса СТРТ, то только для соединения в индивидуальном состоянии (за редкими исключениями). Эта величина ничего не говорит о потенциальных возможностях обсуждаемого компонента, потому что, как уже упоминалось выше, композиция СТРТ не может состоять из единственного компонента. Более того, оценка энергетического потенциала только по величине удельного импульса индивидуального компонента приведет к совершенно неверной оценке его потенциала, что было подробно разобрано в работе [16].

В настоящей работе определены энергетические характеристики композиций СТРТ, содержащих в качестве основного компонента соединения I–IV [9–11], а в качестве связующего – типовое углеводородное связующее (УС,  $C_{72.15}H_{119.21}O_{0.68}$ ; стандартная энтальпия образования  $\Delta H_f^\circ = -393$  кДж/кг; плотность  $\rho = 0.92$  г/см<sup>3</sup> [17]) или его смесь с типовым активным связующим (АС,  $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$ ;  $\Delta H_f^\circ = -757$  кДж/кг;  $\rho = 1.49$  г/см<sup>3</sup>) [17]. Кроме таких композиций рассмотрены более сложные составы, содержащие алюминий как энергетический компонент. Все исследуемые наполнители (I–IV) содержат довольно много кислорода ( $\alpha = 1.25$  или  $1.33$ ). Поэтому можно предположить, что добавка одного из окислителей с высокой величиной  $\alpha$ , а именно, перхлората аммония (ПХА,  $NH_4ClO_4$ ;  $\Delta H_f^\circ = -2495$  кДж/кг;  $\rho = 1.95$  г/см<sup>3</sup>;  $\alpha = 2.25$ ) или аммониевой соли динитразовой кислоты (АДНА,  $NH_4N_3O_4$ ,  $\Delta H_f^\circ = -1129$  кДж/кг;  $\rho = 1.82$  г/см<sup>3</sup>;  $\alpha = 2.0$  [17]) не даст существенного выигрыша в энергетических характеристиках, но это предположение необходимо проверить. В качестве эталонных составов сравнения были выбраны бинарные СТРТ на основе активного связующего и октогена (НМХ,  $\Delta H_f^\circ = 295$  кДж/кг;  $\rho = 1.9$  г/см<sup>3</sup>;  $\alpha = 0.67$ ) – одного из самых эффективных наполнителей СТРТ среди доступных соединений и составы на основе АДНА с УС.

Расчеты величин удельного импульса  $I_{sp}$  и температуры в камере сгорания  $T_c$  (при давлении в камере и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно) выполняли с использованием програм-

мы расчета высокотемпературных химических равновесий ТЕРРА [18]. Анализ эффективности исследуемых компонентов проводили по алгоритму, описанному ранее [19, 20]. Для сравнения баллистической эффективности композиций, имеющих разные плотности, при их применении в двигателях с различными объемно-массовыми характеристиками использовали так называемые величины эффективных импульсов  $I_{ef}(n)$  на разных ступенях ракетных систем ( $n$  – номер ступени) [21].

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

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

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

где  $\rho$  – плотность состава СТРТ в г/см<sup>3</sup>. Эти величины характеризуют баллистическую эффективность топлива на соответствующих ступенях ракетных систем.

Составы, содержащие алюминий, имеют потери в реальном значении  $I_{sp}$  из-за образования конденсированной фазы в продуктах сгорания (двухфазные потери), а величина этих потерь оценивается в 0.22% от значения  $I_{sp}$  на каждый 1% алюминия [17]. Поэтому эффективность составов с конденсированной фазой в продуктах сгорания рассчитывают по эффективному импульсу с учетом двухфазных потерь  $I_{ef}^*(n)$  по формуле  $I_{ef}^*(n) = I_{ef}(n) - 0.0022I_{sp}[Al]$ , где  $[Al]$  – процентное содержание алюминия в композиции. Очевидно, что для составов без металлического горючего показатели  $I_{ef}^*(n)$  и  $I_{ef}(n)$  совпадают.

В данном исследовании нас интересуют величины эффективного импульса и эффективного импульса с учетом двухфазных потерь только на третьей ступени. Дело в том, что на нижних ступенях, где масса топлива в 4–10 раз выше, чем на третьей ступени, чрезвычайно важны стоимость компонентов и их чувствительность к механическим воздействиям. Поэтому использование соединений I–IV и им подобных на нижних ступенях практически нереально.

Для обеспечения удовлетворительных физико-механических характеристик СТРТ и реологических свойств неотвержденной топливной массы, составы должны содержать достаточное количество полимерсодержащего связующего. Обычно это достигается при объемном содержании связующего не ниже 18–19 об.%. На этот параметр было обращено особое внимание. Для корректного сравнения все рассматриваемые в настоящей работе составы СТРТ специально подогнаны под примерно одинаковую объемную долю связующего ( $18.0 \pm 0.05$  об.%). Более подробно методика расчетов приведена в работах [1–3].

Следует отметить, что в расчетах авторами использованы литературные данные, представлен-

Таблица 2. Состав и энергетические характеристики бинарных композиций СТРТ на основе соединений I–IV, АДНА с углеводородным связующим (УС) и НМХ с активным связующим (АС) при объемном содержании связующего 18%

Соединение	Доля соединения в СТРТ, %	Связующее			$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_c$ , К	$I_{sp}$ , с	$I_{ef}(3)$ , с
		тип	мас. %	об. %				
I	90.9	УС	9.1	18.0	1.823	3593	256.6	259.6
II	90.8	УС	9.2	18.0	1.803	3640	260.2	262.7
III	90.5	УС	9.5	18.0	1.741	3522	253.0	254.0
IV	90.05	УС	9.95	18.0	1.667	3442	248.3	247.5
АДНА	90.0	УС	10	18.0	1.658	3119	250.9	249.8
НМХ	85.3	АС	14.7	18.0	1.826	3178	251.1	254.3

ные в работах [9–11]. У нас есть некоторые сомнения относительно значений стандартных энтальпий образования, приводимых в этих работах. Уточнение этих показателей может стать темой наших последующих исследований.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соединение I ранее довольно подробно рассмотрено в работе [9], в которой, кроме описания синтеза и определения строения, экспериментально определены или же теоретически рассчитаны основные характеристики соединения I как компонента энергетических материалов (табл. 1). В том числе особо отмечены высокие значения плотности ( $\rho = 2.021$  г/см<sup>3</sup>) и энтальпии образования ( $\Delta H_f^\circ = 853.8$  кДж/кг) соединения I. По этим показателям соединение I практически не уступает одному из самых мощных взрывчатых веществ (ВВ) – 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазазизовюрцитану (CL-20,  $\rho = 2.044$  г/см<sup>3</sup>,  $\Delta H_f^\circ = 861$  кДж/кг) [22]. Можно полагать, что отсутствие водорода в соединении I будет скомпенсировано существенно более высокой величиной  $\alpha$  (1.25 у I против 0.80 у CL-20). Также было обращено внимание на относительно невысокую чувствительность соединения I к механическим воздействиям – удару (IS) и трению (FS) (IS = 9 Дж, FS = 215 Н, тогда как у CL-20 IS = 4 Дж). Эти показатели гораздо ниже, чем у многих органических окислителей, по ним соединение I занимает промежуточное положение между ПХА и АДНА. Несмотря на несбалансированный для ВВ элементный состав скорость детонации соединения I (расчетная) очень высокая (9320 м/с), по этому показателю соединение I находится почти посередине между октогеном и CL-20.

Соединение I – окислитель с положительным кислородным балансом ( $\Omega_{CO_2} = 10.5$ ) и коэффи-

циент обеспечения молекулы кислородом больше единицы ( $\alpha = 1.25$ ). Поэтому уже в работе [9] для соединения I было предложено основное его потенциальное применение как компонента энергоемких материалов – окислитель СТРТ в паре с углеводородным связующим. Было показано, что соединение I обеспечивает более высокий эффективный импульс по сравнению с ПХА, АДНА и с большинством традиционных органических окислителей. Более того, состав “I + УС” более эффективен, чем содержащие алюминий ракетные топлива “ПХА + УС + Al” и “АДНА + УС + Al”. Составы без алюминия и ПХА обеспечивают горение с минимальным количеством загрязняющих атмосферу веществ. Это важно, поскольку борьба с вредными продуктами сгорания СТРТ – одна из приоритетных задач современной химии ракетных топлив [9]. Соединение I было включено нами в ряд исследуемых соединений для корректного сравнения энергетических характеристик композиций на основе соединений I–IV.

Бинарная композиция “90.9% I + 9.1% УС” с минимально допустимым объемным содержанием связующего 18% имеет вполне приемлемую температуру горения ( $T_c = 3593$  К) и эффективный импульс на третьей ступени  $I_{ef}(3)$ , равный 259.6 с (табл. 2). Это на 9.8 и 5.3 с выше, чем у эталонных композиций на основе АДНА “90% АДНА + 10% УС” и октогена “85.3% НМХ + 14.7% АС” соответственно.

У соединения I величина  $\alpha$  хотя и больше единицы (1.25), но для окислителя СТРТ относительно невелика по сравнению со значениями для ПХА или АДНА (2.25 и 2.0 соответственно). Поэтому в композициях с этим окислителем целесообразно использовать углеводородное связующее [23]. Разбавление окислителя I перхлоратом аммония или АДНА снижает величины эффективного импульса  $I_{ef}(3)$  (рис. 2, 3). Это –

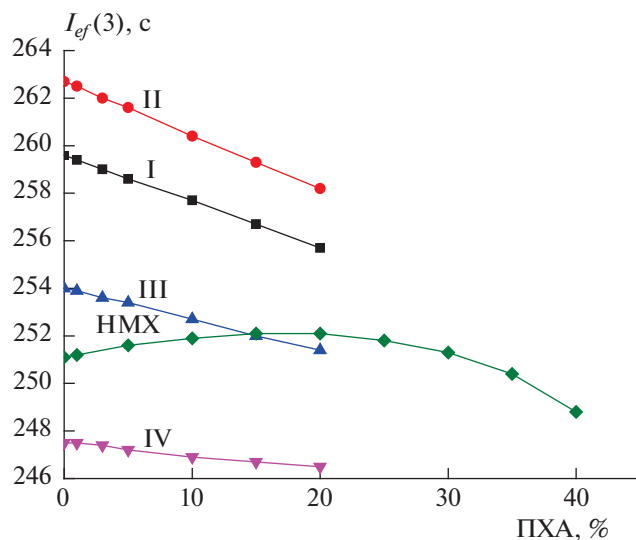


Рис. 2. Зависимость  $I_{ef}(3)$  от доли ПХА в композициях на основе наполнителей I–IV и НМХ при объемном содержании связующего 18%.

наглядное свидетельство того, что соединение I – более энергоемкий окислитель, чем ПХА и АДНА. Его преимущество в плотности и, особенно, в энтальпии образования оказалось более существенным, чем проигрыш в величине  $\alpha$  и в отсутствии водорода.

Замена части УС на АС (~10%) в составе с соединением I дало небольшой положительный эффект (0.3 с) (рис. 4).

Добавление в композицию “I + УС” алюминия за счет основного наполнителя, хотя и позволило заметно увеличить удельный и эффективный импульсы ( $I_{sp}$  на 3.8 с, а  $I_{ef}(3)$  на 5.3 с), но с учетом потерь из-за образования конденсированной фазы в продуктах сгорания (так называемых двухфазных потерь) выигрыша не дало, т.е. приведенный импульс  $I_{ef}^*(3)$  максимален при нулевом содержании алюминия (рис. 5).

Соединение II синтезировано в 2019 году [10]. Его молекула, как и молекула соединения I, содержит два пиразольных цикла, но в отличие от молекулы соединения I не соединенных простой связью, а конденсированных (сопряженных) по связи С–С. Как следствие, соединение II превосходит соединение I по коэффициенту  $\alpha$  (1.33 и 1.25) и кислородному балансу  $\Omega_{CO_2}$  (+12.9 и +10.5). По  $\Delta H_f^\circ$  соединение II значительно превосходит соединение I (1170 и 854 кДж/кг), а по плотности оно уступает совсем немного (1.997 и 2.021 г/см<sup>3</sup>). Поэтому в сравнении с соединением I соединение II – более мощный окислитель, наиболее эффективный в паре с УС. Окислитель II в бинарной композиции с УС существенно

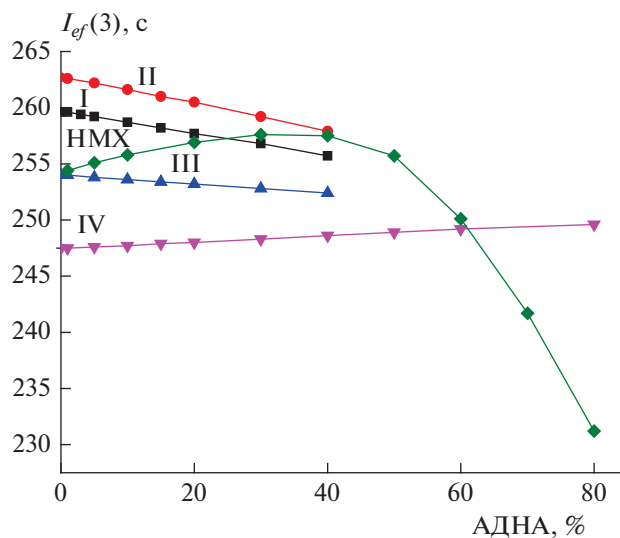


Рис. 3. Зависимость  $I_{ef}(3)$  от доли АДНА в композициях на основе наполнителей I–IV и НМХ при объемном содержании связующего 18%.

превосходит по  $I_{ef}(3)$  окислитель I (262.7 против 259.6 с) при вполне приемлемой температуре  $T_c = 3640$  К (табл. 2). Окислитель II намного мощнее ПХА или АДНА. Поэтому вполне ожидаемо отсутствие положительного эффекта от добавки окислителей ПХА или АДНА в состав “II + УС” за счет основного наполнителя II (рис. 2, 3). В отличие от окислителя I сочетание соединения II со смешанным связующим “АС + УС” не дало положительного эффекта (рис. 4). Это вполне закономерно с учетом более высоких значений коэффициента  $\alpha$  и  $\Delta H_f^\circ$  у соединения II по сравнению с соединением I. Добавка алюминия в бинарный состав “II + УС” также оказалась бесполезной (рис. 5).

Увеличение объемной доли связующего сверх минимальных 18% может существенно облегчить задачу технологам при изготовлении зарядов СТРТ. Поэтому было проверено, насколько снижается эффективный импульс  $I_{ef}(3)$  состава “II + УС” при постепенном увеличении доли УС. В интервале содержания УС 9.2–9.4% (18.0–18.4 об.%) максимальная величина  $I_{ef}(3)$ , равная 262.7 с, сохраняется неизменной. Увеличение доли УС до 9.75% (19.0 об.%) снизило значение  $I_{ef}(3)$  лишь на 0.2 с, а увеличение доли УС до 10% (19.2 об.%) – на 0.5 с.

Соединения III и IV имеют одинаковый элементный состав, поскольку основу структуры их молекул составляют изомерные нитротриазолы. Соединения III и IV существенно превосходят соединение I по коэффициенту  $\alpha$  и кислородному балансу (табл. 1). Несмотря на это, окислители III и IV в бинарных композициях с УС серьезно уступают по  $I_{ef}(3)$  не только соединению II (8.7 и 15.5 с

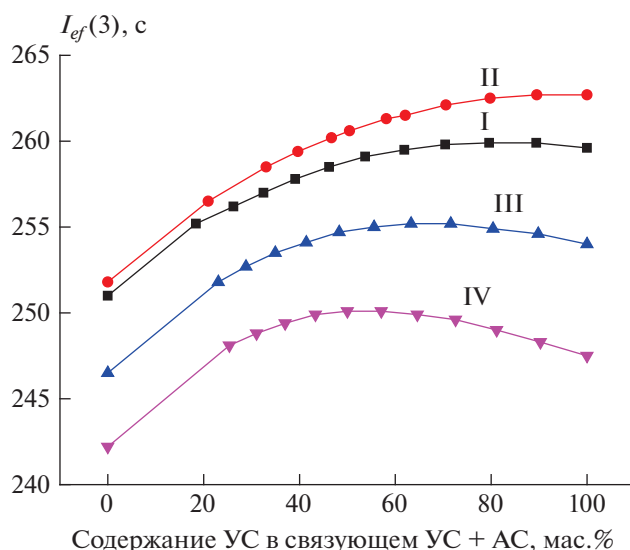


Рис. 4. Зависимость величины  $I_{ef}(3)$  состава “АС + УС + основной наполнитель I–IV” от доли УС в суммарном связующем “УС + АС” при объемном содержании связующего 18%.

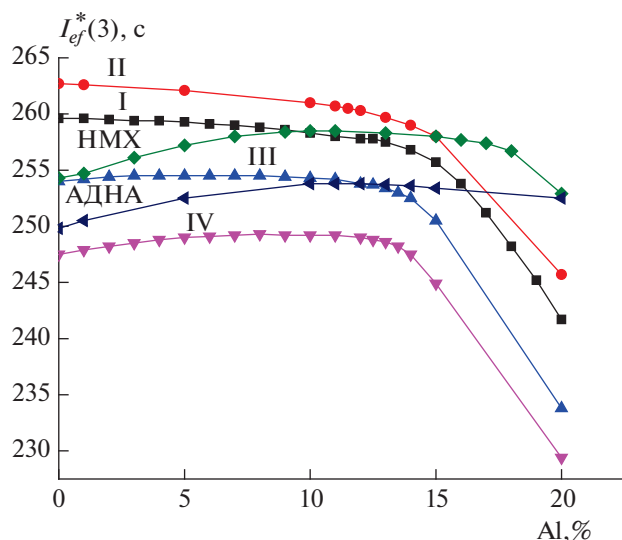


Рис. 5. Зависимость  $I_{ef}^*(3)$  от доли Al в композициях на основе соединений I–IV, АДНА с УС и HMX с АС при объемном содержании связующего 18%.

соответственно), но и соединению I (5.6 и 12.2 с) (табл. 2). Связано это, прежде всего, с меньшей плотностью соединений III и IV по сравнению с I и II (табл. 1) и как следствие, – большей массовой долей УС в бинарном составе при минимально допустимых 18% по объему. В результате составы “III + УС” и особенно “IV + УС” при 18 об.% УС сильно разбалансированы по составу (не хватает кислорода). Соединения III и IV существенно проигрывают по  $\Delta H_f^\circ$  и соединению II. Более се-

рьезное отставание соединения IV по сравнению с III в паре с УС связано и с разницей в их  $\Delta H_f^\circ$  (637 и 901 кДж/кг).

Предполагалось, что для составов “III + УС” и “IV + УС” могла бы оказаться полезной замена части основного компонента на богатые кислородом окислители или замена части УС на АС. Однако замена части основного компонента на ПХА или АДНА в составе “III + УС” и на ПХА в составе “IV + УС” положительного эффекта не дала (рис. 2, 3). Поскольку бинарный состав “IV + УС” уступает составу “АДНА + УС” (табл. 2), наблюдается практически линейный рост величины  $I_{ef}(3)$  при замене соединения IV на АДНА без признаков синергии (рис. 3).

Введение алюминия в составы “III + УС” и “IV + УС” позволяет немного улучшить их энергетику (рис. 5, табл. 3). В случае соединения III рост величины  $I_{ef}^*(3)$  составил 0.5 с (до 254.5 с) при добавке 3% Al. Композиция “87.55% III + 9.45% УС + 3% Al” выигрывает в  $I_{ef}^*(3)$  0.7 с у оптимизированного состава “АДНА + УС + Al”. В довольно широком интервале 3–8% Al уровень  $I_{ef}^*(3) = 254.5$  с не менялся, но температура горения  $T_c$  при этом равномерно возрастала с 3626 до 3798 К. Выигрыш от добавки алюминия в бинарный состав “IV + УС” оказался более существенным (+1.8 с), однако композиция “82.35% IV + 9.65% УС + 8% Al” с  $I_{ef}^*(3) = 249.3$  с проигрывает не только оптимизированному составу “АДНА + УС + Al”, но и бинарному составу “АДНА + УС” (табл. 3).

В табл. 4 для сравнения сведены лучшие композиции СТРТ на основе соединений I–IV. Температура горения всех рассмотренных составов на базе окислителей I–IV не превышает технологически допустимое значение (3800 К), поэтому не понадобились рассмотренные в работе [3] способы снижения температуры  $T_c$  составов СТРТ на базе компонентов с очень высокой  $\Delta H_f^\circ$ .

Итак, из всех известных N-тринитрометилазолов с учетом результатов работы [2] лучшим окислителем СТРТ оказалось соединение II, которое в паре с УС обеспечивает отличный показатель эффективного импульса  $I_{ef}(3) = 262.7$  с при вполне приемлемой  $T_c = 3640$  К. Соединение I, до недавнего времени считавшееся одним из лучших окислителей СТРТ [2], даже с добавкой АС вместо части УС уступает соединению II по величине  $I_{ef}(3)$  2.8 с, а без добавки АС – 3.2 с. Соединения III и IV даже со всеми рассмотренными добавками конкуренции соединениям II и I составить не смогли.

У соединения II по сравнению с I есть еще одно преимущество – существенно более высокая

Таблица 3. Состав и энергетические характеристики оптимизированных по  $I_{ef}^*(3)$  композиций СТРТ “исследуемое соединение + УС или АС + АI” при объемном содержании связующего 18%

Соединение	Доля соединения в СТРТ, %	УС, %	АI, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_c$ , К	$I_{sp}$ , с	$I_{ef}(3)$ , с	$I_{ef}^*(3)$ , с
I	78.7	9.1	0	1.823	3593	256.6	259.6	259.6
II	79.08	9.2	0	1.803	3640	260.2	262.7	262.7
III	87.55	9.45	3	1.756	3626	254.7	256.1	254.5
IV	82.35	9.68	8	1.712	3723	253.4	253.7	249.3
АДНА	90.0	10	0	1.658	3119	250.9	249.8	249.8
	80.35	9.65	10	1.714	3347	259.1	259.5	253.8
НМХ	75.6	14.4(АС)	10	1.867	3528	260.1	264.2	258.5

Таблица 4. Сравнительные характеристики оптимизированных по  $I_{ef}^*(3)$  композиций СТРТ на основе соединений I–IV с УС, АС + УС и АI при объемном содержании связующего 18%

Соединение	Брутто-формула	Доля соединения в СТРТ, %	УС, %	АС, %	АI, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_c$ , К	$I_{ef}(3)$ , с	$I_{ef}^*(3)$ , с
I	$C_8N_{14}O_{20}$	90.9	9.1	–	–	1.823	3593	259.6	259.6
		90.55	8.45	1	–	1.829	3599	259.9	259.9
II	$C_6N_{12}O_{16}$	90.8	9.2	–	–	1.803	3640	262.7	262.7
III	$C_6N_{14}O_{16}$	90.5	9.5	–	–	1.741	3522	254.0	254.0
		87.55	9.45	–	3	1.756	3626	256.1	254.5
		89.45	7.55	3	–	1.761	3544	255.2	255.2
IV	$C_6N_{14}O_{16}$	90.05	9.95	–	–	1.667	3442	247.5	247.5
		82.35	9.65	–	8	1.712	3723	253.7	249.3
		88.0	6	6	–	1.706	3493	250.1	250.1

температура разложения (160 против 125°C), но есть и недостаток – более высокая чувствительность к механическим воздействиям ( $IS = 7$  против 9 Дж,  $FS = 40$  против 215 Н, табл. 1).

Как уже отмечалось, окислители I и II наиболее эффективны в паре с УС. Составы СТРТ без алюминия не дают конденсированных продуктов сгорания и в связи с этим имеют отдельную ценность, в том числе с экологической точки зрения. В табл. 5 окислители I и II в такого типа составах сравниваются как с наиболее распространенными

ми, так и с наиболее перспективными компонентами (окислителями) по величине  $I_{ef}(3)$  композиций при условии, что объемная доля связующего не ниже 18%, а  $T_c < 3800$  К. В число наиболее перспективных компонентов СТРТ в табл. 5 мы дополнительно включили соединения V–VII, недавно подробно изученные нами в этом качестве [3–5].

Из табл. 5 видно, что соединение I по величине  $I_{ef}(3)$  опережает только наиболее распространенные компоненты – ПХА, АДНА и октоген. Со-

Таблица 5. Максимально достигаемые величины  $I_{ef}(3)$  составов без конденсированных продуктов сгорания “наполнитель + связующее” при объемной доле связующего 18%

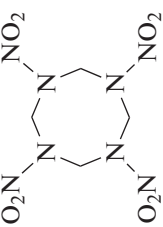
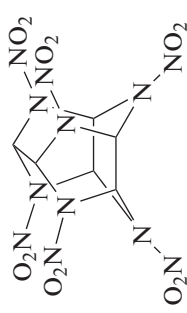
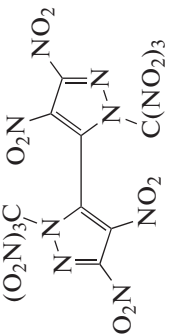
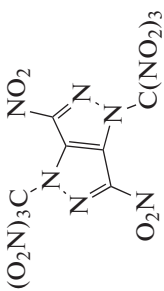
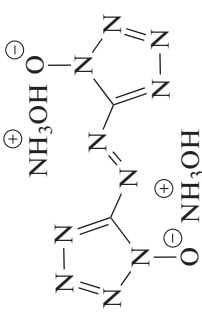
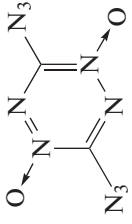
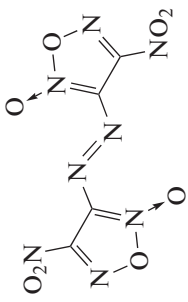
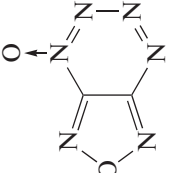
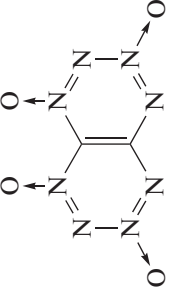
Компонент	Формула	Связующее <sup>е</sup> (+добавка)	$I_{ef}(3)$ , с	$T_c$ , К	$IS^6$ , Дж	Литература	Примечание
ПХА	$NH_4ClO_4$	УС	241.7	3000	20 [9]	<sup>е</sup>	малочувствителен к механическим воздействиям
АДНА	$NH_4N_3O_4$	УС	249.5	3019	3–5 [9]	<sup>е</sup>	низкая температура плавления (93 °С)
Октоген		АС	254.3	3178	6.4 [24]	<sup>е</sup>	средне чувствителен
CL-20 <sup>е</sup>		АС	261.9	3457	4.2 [24]	<sup>е</sup>	очень чувствителен
<b>I</b>		УС	259.6	3593			средне чувствителен и недостаточно стабилен
		УС+АС	259.9	3599	9	<sup>е</sup>	
<b>II</b>		УС	262.7	3640	7	<sup>е</sup>	средне чувствителен
<b>V<sup>о</sup></b>		АС	262.4	3219	15	[5]	малочувствителен



Таблица 5. Окончание

Компонент	Формула	Связующее <sup>а</sup> (+добавка)	$I_{ef}(3)$ , с	$T_c$ , К	$IS^b$ , Дж	Литература	Примечание
VI <sup>е</sup>		АС (+ПХА)	269.7	3800	1.5	[3]	чрезвычайно чувствителен
VII <sup>жс</sup>		УС + АС	270.3	3792	<1	[4]	чрезвычайно чувствителен и недостаточно стабилен
ФТДО <sup>з</sup>		УС	269.6	3770	1.6	[25]	чрезвычайно чувствителен и недостаточно стабилен
		АС	271.0	3770			
ТТТО <sup>и</sup>		УС	275.0	3760	-	[25]	чрезвычайно чувствителен (оценка) и неустойчив к воздействию влаги
		АС	274.0	3800			

<sup>а</sup> АС – активное связующее, УС – углеводородное связующее.

<sup>б</sup> Чувствительность к удару (экспериментальная).

<sup>в</sup> В настоящей работе.

<sup>г</sup> CL-20 – 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазазовюрцитан,  $\Delta H_f^\circ = 377.4$  кДж/моль,  $\rho = 2.044$  г/см<sup>3</sup> [22].

<sup>д</sup> V – Дигидроксиламмониевая соль 5,5'-азотетразол-1,1'-диола.

<sup>е</sup> VI – 3,6-Диазидо-1,2,4,5-тетразин 1,4-диоксид.

<sup>ж</sup> VII – 4,4'-Динитро-3,3'-азофуросан.

<sup>з</sup> ФТДО – фуразано[3,4-е][1-4]тетразин 4,6-диоксид.

<sup>и</sup> ТТТО – [1-4]тетразино[5,6-е][1-4]тетразин 1,3,6,8-тетраоксид.

единение II, кроме них и соединения I, заметно опережает CL-20 и немного – соединение V, но уступает компонентам VI, VII, ФТДО и ТТТО, крайне опасным из-за высокой чувствительности к удару.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изученные в настоящей работе окислители с двумя N-тринитрометилазольными фрагментами могут рассматриваться как перспективные окислители смесевых твердых ракетных топлив.

2. 4,4',5,5'-Тетранитро-2,2'-бис(тринитрометил)-2Н,2'Н-3,3'-бипиразол (I) и 3,6-динитро-1,4-бис(тринитрометил)-1,4-дигидропиразоло[4,3-с]пиразол (II) сопоставимы по чувствительности к удару и трению с октогеном и оба превосходят его во всех рассмотренных типах СТРТ.

3. Среди изученных соединений наилучшие показатели демонстрирует 3,6-динитро-1,4-бис(тринитрометил)-1,4-дигидропиразоло[4,3-с]пиразол (II), значительно превосходящий 4,4',5,5'-тетранитро-2,2'-бис(тринитрометил)-2Н,2'Н-3,3'-бипиразол (I) за счет более высокой энтальпии образования и большего кислородного баланса.

Работа выполнена по теме государственного задания, № госрегистрации 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. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090149>
3. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 7. С. 24; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2107013X>
4. Зюзин И.Н., Волохов В.М., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 18; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21090107>
5. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 34; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2201006X>
6. Дорофеенко Е.М., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 48; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21030043>
7. Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б., Набатова А.В., Казаков А.И. // Физика горения и взрыва. 2020. Т. 56. № 4. С. 104; <https://doi.org/10.15372/FGV20200410>
8. Зюзин И.Н., Казаков А.И., Лемперт Д.Б., Вацадзе И.А., Курочкина Л.С., Набатова А.В. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 3. С. 92; <https://doi.org/10.15372/FGV20190310>
9. Dalinger I.L., Suponitsky K.Yu., Shkineva T.K., Lempert D.B., Sheremetev A.B. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 30. P. 14780; <https://doi.org/10.1039/C8TA05179H>
10. Mohammad K., Thaltiri V., Kommu N., Vargeese A.A. // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 85. P. 12945; <https://doi.org/10.1039/D0CC05704E>
11. Семенов В.В., Шевелев С.А., Брускин А.Б., Шахнес А.Х., Кузьмин В.С. // Химия гетероцикл. соединений. 2017. Т. 53. № 6–7. С. 728.
12. Годовикова Т.И., Возчикова С.А., Игнатьева Е.Л., Хмельницкий Л.И., Корсунский Б.Л. // Там же. 2003. Т. 39. № 4. С. 548.
13. Tang Y., He C., Imler G.H., Parrish D.A., Shreeve J.M. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 12. P. 5136; <https://doi.org/10.1039/C7TA11172J>
14. Zhao G., Yin P., Kumar D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. № 50. P. 19581; <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11326>
15. Хисамутдинов Г.К., Королев В.Л., Кондюков И.З. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1993. Т. 42. № 9. С. 1623.
16. Lempert D.B. // Chin. J. Explos. Propel. 2015. V. 38. № 4. P. 1; <https://doi.org/10.14077/j.issn.1007-7812.2015.04.001>
17. Лукьянов О.А., Тартаковский В.А. // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 2. С. 5.
18. Трусов Б.Г. // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. СПб: НИИ Химии СПбГУ, 2002. С. 483.
19. Лемперт Д.Б., Шереметев А.Б. // Химия гетероцикл. соединений. 2016. Т. 52. № 12. С. 1070; <https://doi.org/10.1007/s.10593-017-2008-x>
20. Алдошин С.М., Лемперт Д.Б., Гончаров Т.К. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 2018.
21. Павловец Г.Я., Цуцуран В.И. Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. Изд-во Министерства обороны: М., 2009.
22. Simpson R.L., Urtiew P.A., Ornellas D.L. et al. // Propellants Explos. Pyrotech. 1997. V. 22. № 5. P. 249; <https://doi.org/10.1002/prep.19970220502>
23. 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>
24. Elbeih A., Zeman S., Jungova M., Vávra P., Akstein Z. // Propellants Explos. Pyrotech. 2012. V. 37. № 6. P. 676; <https://doi.org/10.1002/prep.201200018>
25. Лемперт Д.Б., Дорофеенко Е.М., Согласнова С.И. // Омский научный вестн. Сер. авиационно-ракетное и энерг. машиностроение. 2018. Т. 2. № 3. С. 58; <https://doi.org/10.25206/2588-0373-2018-2-3-58-62>