

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОМПОЗИЦИЙ НА БАЗЕ ПОЛИАЗОТИСТЫХ ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНЫХ ВЕЩЕСТВ

Д. Б. Лемперт, Г. Н. Нечипоренко, С. И. Согласнова

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

Проведен анализ энергетических свойств твердых энергоемких систем, в которых сверхвысокоэнтальпийные полиазотистые соединения выступают как в качестве единственного компонента, так и в сочетании с другими веществами, необходимыми для придания композиции тех или иных эксплуатационных характеристик. Особое внимание обращено на ограничение температуры горения, для чего в состав вводились соединения с высоким содержанием водорода и связующее. Проведено сравнение таких систем с лучшими вариантами реальных энергетических композиций. В качестве примеров приведены расчеты композиций, содержащих как гипотетические соединения (тетраазатетраэдран  $N_4$ , октаазакубан  $N_8$ , триоксигексазин  $N_6O_3$  и т. п.), так и вполне реальные (производные пирролов, пиразолов, триазолов, тетразолов и другие полиазотистые высокоэнтальпийные соединения).

Ключевые слова: удельный импульс, температура горения, энергетические композиции, энтальпия образования, полиазотистые соединения, окислители.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние 10–15 лет интенсивно развивается теоретическая и экспериментальная химия высокоэнергетических соединений, значительно превосходящих по скоростям детонации известные взрывчатые материалы. Проведены многочисленные квантово-химические расчеты ряда соединений, в том числе множества гипотетических, высокие энтальпии образования и плотности которых достигнуты созданием напряженных структур, либо состоящих почти только из атомов азота [1–7], либо содержащих кроме азота N-оксидный кислород, вводимый в молекулу для ее стабилизации. Активно развивается и химия высокоэнтальпийных полиазотистых гетероциклов, в составе которых последовательно снижают долю атомов углерода. Кроме перспектив использования этих соединений в качестве мощных взрывчатых веществ, многие авторы считают такие супервысокоэнтальпийные вещества также весьма перспективными и в ракетной технике [8–13]. Несомненно, большинство из рассматриваемых сегодня сверхвысокоэнтальпийных и состоящих практически из одного азота гипотетических соединений так и останутся несбывшейся мечтой, но не исключено, что какие-то соединения этого класса все же будут получены.

Существенным недостатком исследовательских работ в области поиска новых высокоазотистых энергетических соединений яв-

ляется весьма поверхностный анализ энергетических возможностей отдельных представителей таких соединений. Не учитывается тот факт, что большой вклад в энергетическую составляющую помимо основного носителя энергии вносят и другие соединения, которые необходимо вводить в композицию для обеспечения ряда требуемых параметров, помимо собственно энергетических. Например, при компоновке композиций очень важно учитывать тот факт, что температура горения не должна быть очень высокой, так как чем больше она будет превышать значения  $3800 \div 4000$  К, тем больше будут потери тепла в стенки конструкций и весь прирост в реальной энергетике может быть сведен к нулю. Излишне оптимистичными представляются взгляды на перспективы создания топливных композиций на базе сверхмощных энергетических соединений, значительно превосходящих по энергетике составы на основе известных или еще не синтезированных, но заведомо реально возможных соединений. Чрезмерный оптимизм ведет к неоправданно повышенному интересу к некоторым направлениям в развитии химии высокоэнергетических материалов и к отдельным химическим соединениям, тогда как существуют более перспективные альтернативы.

В предлагаемой работе проведен анализ энергетических свойств твердых энергетических композиций, в которых в качестве са-

мостоятельных компонентов или в сочетании с другими компонентами использованы супермощные энергетические вещества, в основном гипотетические, с очень высокими значениями энтальпии образования, и проведено их сравнение с лучшими вариантами топливных композиций на основе реальных соединений.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТНО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Среди множества гипотетических полиазотистых структур, представленных в литературе, в первую очередь интересно отметить некоторые из приведенных в обзоре [14] и представленные в табл. 1. Разумеется, точность расчетов энтальпии образования ( $\Delta H_f^0$ ) и плотности не может соответствовать приведенным до третьей-четвертой значащей цифры, поэтому в настоящей работе для расчетов

энергетических свойств ракетных топлив значения плотностей были округлены до второго знака, а теплоты образования — до 50 ккал/кг.

Термодинамические расчеты удельного импульса  $I_{sp}$ , температуры в камере сгорания  $T_c$  и на срезе сопла  $T_a$  проводили с использованием программы TERRA [15]. Принимали, что давление в камере сгорания  $p_c = 40$  атм, а давление на срезе сопла  $p_a = 1$  атм.

Прежде чем переходить к конкретным высокоазотистым соединениям, следует оценить энергетические возможности этих соединений как функцию энтальпии образования. На рис. 1 приведены расчетные данные для композиции, содержащей единственный компонент  $N_x$ . Зависимость  $I_{sp}$  и  $T_c$  от  $\Delta H_f^0$  можно аппроксимировать уравнениями

Таблица 1  
Свойства гипотетических азотных структур [14]

| № п/п | Вещество        | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $\Delta H_f^0$ |         | Скорость детонации, км/с |
|-------|-----------------|----------------------------|----------------|---------|--------------------------|
|       |                 |                            | ккал/моль      | ккал/кг |                          |
| 1     | N <sub>4</sub>  | 1.75                       | 268.7          | 4 800   | 13.24                    |
| 2     | N <sub>6</sub>  | 1.97                       | 345.6          | 4 100   | 14.04                    |
| 3     | N <sub>8</sub>  | 2.15                       | 406.7          | 3 650   | 14.86                    |
| 4     | N <sub>10</sub> | 2.21                       | 473.4          | 3 400*  | 12.08                    |
| 5     | N <sub>60</sub> | 2.67                       | 546            | 650     | 17.31                    |

Примечание. \*Приведенное значение представляется сильно завышенным. По нашим оценкам, сделанным по энтальпийному вкладу замещения группы >CH— на >N— и образования бицикла со связью >N—N<, энтальпия образования бипентазола близка к +1 850 ккал/кг.

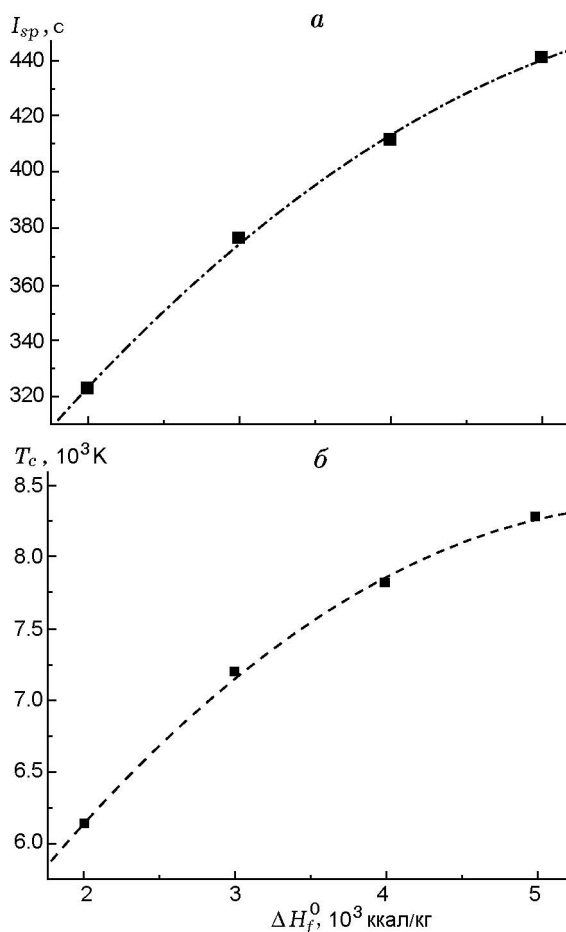
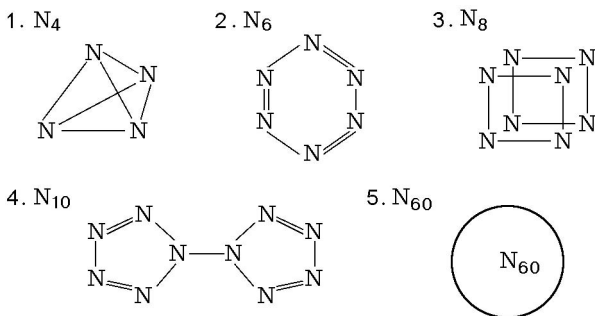


Рис. 1. Удельный импульс (а) и температура (б) в камере сгорания ракетных топлив состава 100 % N<sub>x</sub> в зависимости от энтальпии образования

$$I_{sp} = 185 + 0.0813\Delta H_f^0 - 6.0750 \cdot 10^{-6}(\Delta H_f^0)^2, \quad (1)$$

$$T_c = 3232 - 1.76\Delta H_f^0 - 1.507 \cdot 10^{-4}(\Delta H_f^0)^2, \quad (2)$$

которые достаточно точно (с отклонением не выше 2 с для  $I_{sp}$  и 40 К для  $T_c$ ) описывают расчетные данные при  $2000 < \Delta H_f^0 < 5000$  ккал/кг (см. линии на рис. 1). Величина  $I_{sp}$  при  $p_c:p_a = 40:1$  достигает 275 с уже при  $\Delta H_f^0 \approx 1400$  ккал/кг. При  $\Delta H_f^0 > 3000$  ккал/кг значение  $I_{sp}$  превышает 360 с, что на сегодняшний день уже считается фантастически большим. Однако даже при  $I_{sp} = 275$  с температура горения уже выше 4600 К. Следовательно, чтобы снизить значение  $T_c$ , необходимо ввести в состав дополнительные компоненты. При этом в большинстве случаев снижение  $T_c$  будет сопровождаться и снижением  $I_{sp}$ , и поэтому одной из основных задач исследования должен стать поиск систем, в которых уменьшение  $T_c$  сопровождается наименьшими потерями в величине  $I_{sp}$ .

Следующим шагом в развитии поставленной задачи стало исследование бинарных систем «высокоэнтальпийное соединение  $N_x$  — второй компонент» как источника перспективного рабочего тела. Этот состав может содержать много водорода, азота или даже литий, который при отсутствии галогенов при высоких температурах находится в основном в виде одноатомного газа. Тот факт, что при высоких энтальпиях образования высокоазотистого компонента рост доли второго компонента, например LiH, до определенного значения может сопровождаться ростом  $I_{sp}$  (рис. 2), объясняется тем, что при очень высоких температурах рост доли рабочего тела (моль/кг) более выгоден, чем рост теплового эффекта. В табл. 2 показано, при каком содержании второго компонента при заданной величине  $\Delta H_f^0$  полиазотистого энергетического компонента температура  $T_c$  опускается до 4000 К и каково при этом значение  $I_{sp}$ . Рассчитывали системы, содержащие в качестве второго компонента гидрид лития, металлический литий, азид гидразония ( $N_2H_5N_3$ ,  $\Delta H_f^0 = +785$  ккал/кг) и смешанную соль азид гидразония с азидом триаминогуанидиния ( $C(NH-NH_2)_3N_3 \cdot N_2H_5N_3$ ,  $\Delta H_f^0 = +630$  ккал/кг). Рис. 3 иллюстрирует

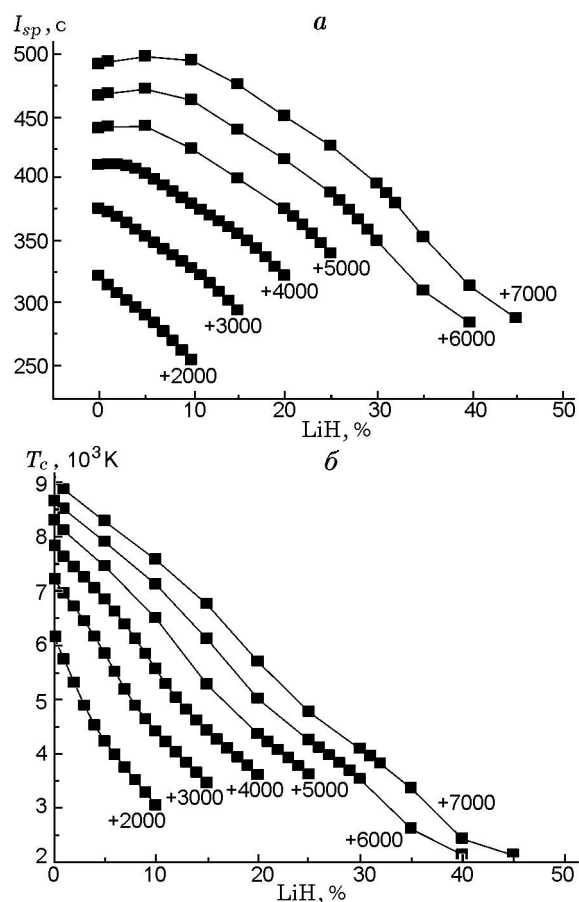


Рис. 2. Удельный импульс (а) и температура (б) в камере сгорания ракетных топлив состава  $N_x$  + гидрид лития в зависимости от энтальпии образования  $N_x$  и содержания гидроксида лития

полученные результаты. Видно, что при  $T_c < 4000$  К наилучшими вторыми компонентами являются LiH,  $N_2H_5N_3$  и  $CN_{14}H_{14}$ . Металлический литий несколько им уступает при не слишком высоких значениях  $\Delta H_f^0$  полиазотистого компонента. Следует отметить, что если для снижения  $T_c$  до 4000 К в композицию требуется ввести LiH и Li в количестве до 25 % (при  $\Delta H_f^0 \approx +4000$  ккал/кг), то при использовании для этой цели  $N_2H_5N_3$  или  $CN_{14}H_{14}$  последние уже превалируют в композиции.

Далее в работе рассматривались композиции, содержащие связующее. Разумеется, любое реальное связующее, введенное в такую композицию, снизит  $T_c$ . В настоящей работе мы исследуем композиции, содержащие три принципиально различных типа модельного связующего: на углеводородной основе

Таблица 2  
Содержание второго компонента для обеспечения температуры  $T_c \leq 4000$  К  
и достигаемое при этом значение  $I_{sp}$   
при заданном значении  $\Delta H_f^0$  полиазотистого вещества

| $\Delta H_f^0$ , ккал/кг | Второй компонент состава |              |         |              |             |              |                 |              |
|--------------------------|--------------------------|--------------|---------|--------------|-------------|--------------|-----------------|--------------|
|                          | LiH                      |              | Li      |              | $N_2H_5N_3$ |              | $CN_{14}H_{14}$ |              |
|                          | $C$ , %                  | $I_{sp}$ , с | $C$ , % | $I_{sp}$ , с | $C$ , %     | $I_{sp}$ , с | $C$ , %         | $I_{sp}$ , с |
| 2000                     | 5.87                     | 286.0        | 9.75    | 276.6        | 29.15       | 296.6        | 26.75           | 290.9        |
| 3000                     | 12.04                    | 316.6        | 18.70   | 299.3        | 48.25       | 319.4        | 45.2            | 311.7        |
| 4000                     | 17.54                    | 340.8        | 26.10   | 316.5        | 59.25       | 331.6        | 56.25           | 323.7        |
| 5000                     | 22.40                    | 360.7        | 32.20   | 330.0        | 66.40       | 339.2        | 63.7            | 330.9        |
| 6000                     | 26.72                    | 377.5        | 37.42   | 341.5        | 71.50       | 344.5        | 69.0            | 336.0        |
| 7000                     | 30.60                    | 391.8        | 41.87   | 350.8        | 75.23       | 348.4        | 72.8            | 339.9        |

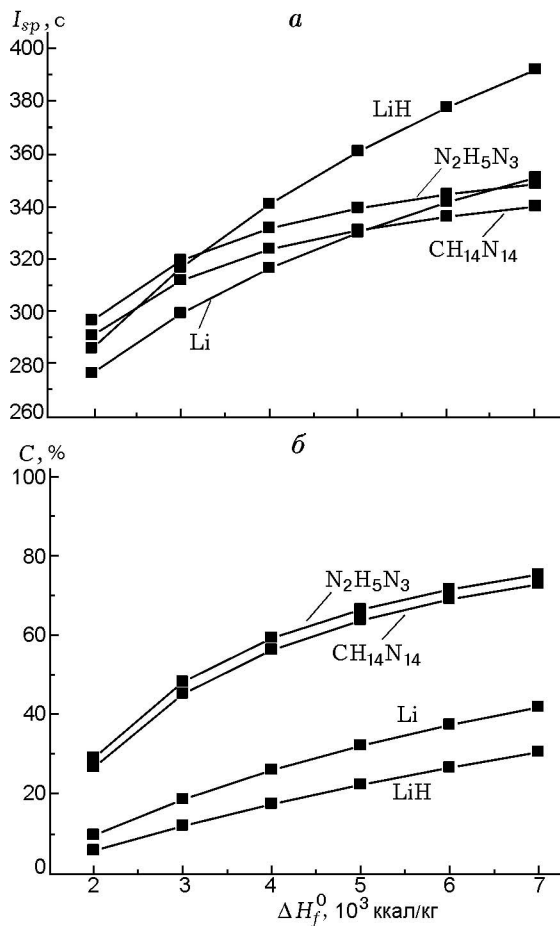


Рис. 3. Удельный импульс в композициях  $N_x$  + второй компонент ( $T_c=4000$  К) в зависимости от энтальпии образования полиазотистого компонента (а) и доля второго компонента (б), при которой обеспечивается условие  $T_c = 4000$  К

(НСВ,  $CH_{1.67}$ ,  $\Delta H_f^0 = -94$  ккал/кг, плотность  $0.91$  г/см<sup>3</sup>); с высоким количеством нитрогрупп (так называемое активное связующее, АВ,  $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$ ,  $\Delta H_f^0 = -181$  ккал/кг, плотность  $1.49$  г/см<sup>3</sup>) и промежуточный вариант — поливинилдiazеноксид РVDO,  $C_3H_6N_2O_2$ ,  $\Delta H_f^0 = -14$  ккал/кг, плотность  $1.31$  г/см<sup>3</sup>). Поскольку плотности этих связующих существенно различны, то их массовые доли приняты равными 13, 20 и 17 % соответственно, чтобы объемная доля связующего в композициях была примерно одинаковой и близкой к значению, которое позволяет проводить технологическую переработку энергетической массы. Если для основного энергетического компонента  $N_x$  принять  $\Delta H_f^0 = 2000 \div 5000$  ккал/кг, то для композиций со всеми связующими при вышеуказанном их содержании будем иметь  $T_c > 4000$  К за исключением состава 13 % НСВ + 87 %  $N_x$  (+2000 ккал/кг), для которого  $T_c$  несколько ниже 4000 К. Повышением содержания связующего можно и дальше снизить  $T_c$ , но это весьма существенно снизит и  $I_{sp}$  (на рис. 4 приведен пример для систем связующее +  $N_x$ ,  $\Delta H_f^0 = 3000$  ккал/кг). На рис. 5 показано, какие значения может достигать  $I_{sp}$  (при  $T_c \leq 4000$  К) при использовании указанного выше связующего. Однако задачу снижения  $T_c$  в композициях со связующими можно решить более успешно, оставив долю связующего не выше того количества, которого достаточно для переработки массы, но с дополнительным введением другого газогенерирующего

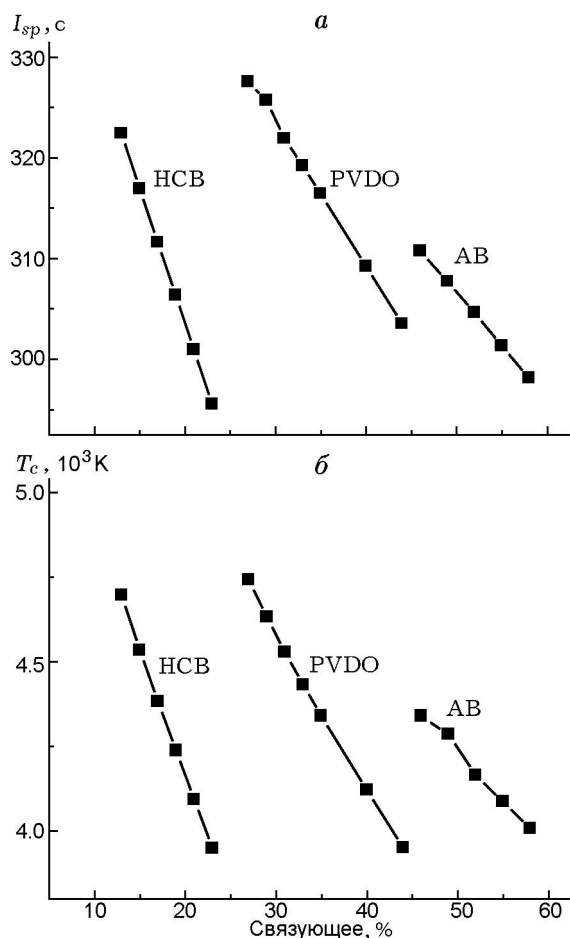


Рис. 4. Зависимость параметров  $I_{sp}$  и  $T_c$  системы  $N_x$  + связующее ( $\Delta H_f^0 = 3000$  ккал/кг) от природы связующего и его содержания

шего компонента, например азид гидразония. Такое решение тоже приводит к снижению величины  $I_{sp}$ , но меньшему. На рис. 6 показано, какие значения  $I_{sp}$  можно достигнуть таким путем и какие доли азид гидразония для этого требуются. Видно, что при столь различных связующих большого различия в достигаемом значении  $I_{sp}$  нет. При этом в системах, которые вообще не имеют связующего, а только содержат то количество азид гидразония, которое обеспечивает условие  $T_c \leq 4000$  К, значения  $I_{sp}$  лишь на 5–6 с выше и достигаются они при существенно более высоком количестве азид гидразония.

Таким образом, можно утверждать, что для твердых энергетических топливных составов на базе высокоэнтальпийных соединений  $N_x$  при  $T_c \leq 4000$  К и  $p_c:p_a = 40:1$  предельно достижимые значения  $I_{sp}$  равны при-

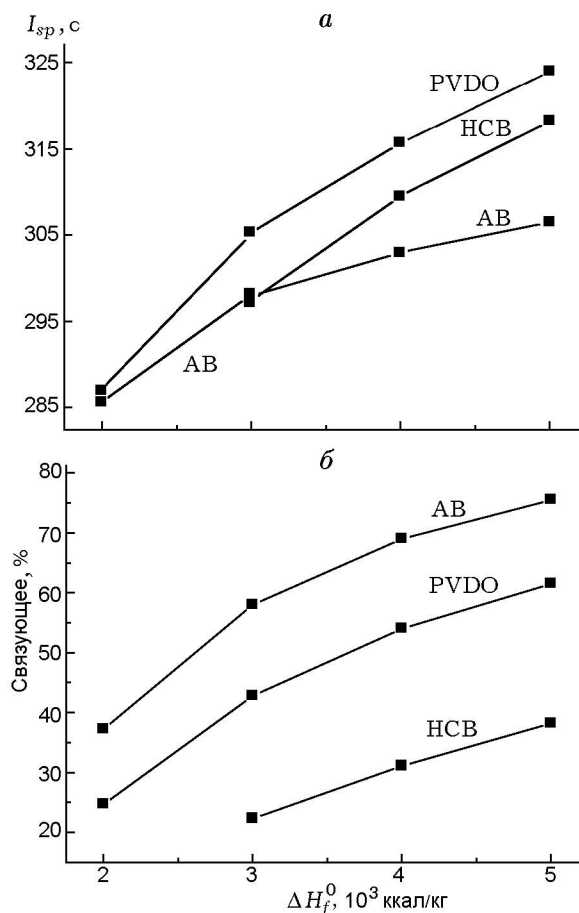


Рис. 5. Удельный импульс в системах  $N_x$  + связующее ( $T_c \leq 4000$  К) в зависимости от энтальпии образования энергетического компонента  $N_x$  (а) и содержание связующего (б), обеспечивающее выполнение условия  $T_c \leq 4000$  К

мерно 290, 310, 320 и 330 с для полиазотистого компонента с  $\Delta H_f^0 = 2000, 3000, 4000$  и  $5000$  ккал/кг соответственно, а для произвольного высокоэнергетического компонента  $N_x$  с  $\Delta H_f^0 = 2000 \div 5000$  ккал/кг приблизительным предельным уровнем удельного импульса  $I_{sp}$  можно считать тот, который реально можно получить в твердой композиции, а именно

$$I_{sp \max} = 234 + 0.342 \cdot \Delta H_f^0 - 3 \cdot 10^{-6} \cdot (\Delta H_f^0)^2. \quad (3)$$

Используя уравнения (1)–(3), легко оценить, что тетраазотетраэдран  $N_4$  (№ 1 в табл. 1) как монотопливо дает значение  $I_{sp} = 435$  с при  $T_c = 8200$  К, тогда как в композиции со связующим и газогенерирующим компонентом при  $T_c \leq 4000$  К нельзя получить

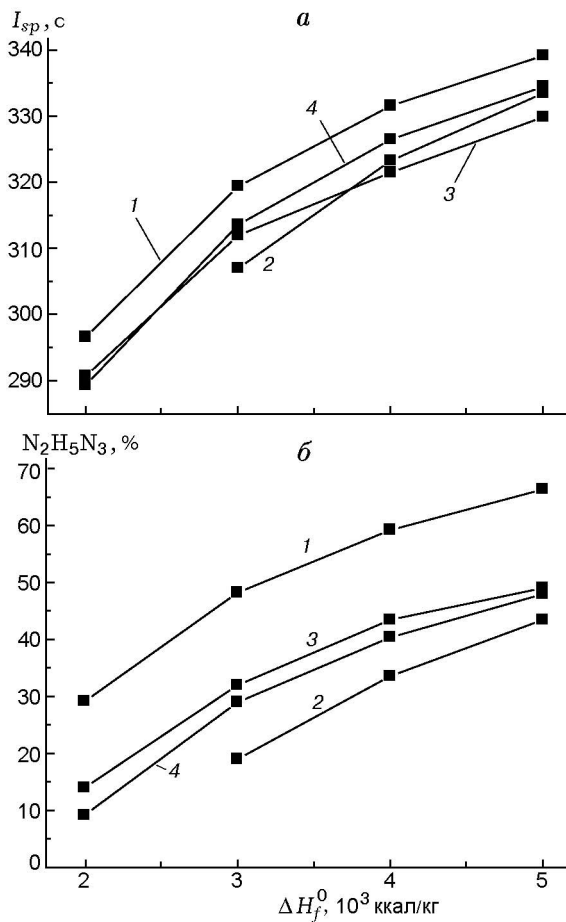


Рис. 6. Удельный импульс  $I_{sp}$  в системах  $N_x$  + связующее + азид гидразония ( $T_c = 4000$  К) в зависимости от энтальпии образования  $N_x$  (а) и массовая доля азид гидразония (б), необходимая для снижения  $T_c$  до 4000 К:

1 — без связующего, 2 — с HCB, 3 — с АВ, 4 — с PVDO

$I_{sp}$  выше 330 с. Для октаазакубана  $N_8$  (№ 3 в табл. 1) эти величины равны  $I_{sp} = 401$  с при  $T_c = 7650$  К против  $I_{sp} = 319$  с при  $T_c = 4000$  К, а для бипентазола  $N_{10}$  (№ 4 в табл. 1 с  $\Delta H_f^0 = 1850$  ккал/кг)  $I_{sp} = 314$  с при  $T_c = 5960$  К против  $I_{sp} = 287$  с при  $T_c = 4000$  К.

Для сравнения в табл. 3 приведены значения  $I_{sp}$  наиболее высокоимпульсных композиций на базе реальных соединений. Видно, что уровень  $I_{sp} \geq 310$  с (что можно было бы осуществить на базе твердого  $N_x$  с  $\Delta H_f^0 \geq 3000$  ккал/кг) значительно превосходит все имеющиеся композиции.

Поскольку все же крайне маловероятно

Таблица 3  
Сравнительная характеристика некоторых реальных энергетических композиций

| Композиция                                 | $I_{sp}$ , с<br>( $p_c : p_a = 40 : 1$ ) |
|--|--|
| Ве + АДНА ( $NH_4 N(NO_2)_2$ ) + HCB       | 282                                      |
| Ве $H_2$ (26 %) + $N_2H_5N(NO_2)_2$ (74 %) | 318                                      |
| $AlH_3$ + АВ + АДНА                        | 275                                      |
| Al + АДНА + HCB                            | 262                                      |
| $H_3B \cdot H_2N-NH_2 \cdot BH_3$ (100 %)  | 278                                      |
| $B_{10}H_{14}$ (45 %) + $N_2H_5N_3$ (55 %) | 293                                      |
| Al + HCB + $NH_4ClO_4$ + HMX               | 256                                      |
| Al + HCB + $NH_4OClO_4$ + HMX              | 262                                      |

рассчитывать на то, что на базе только одних атомов азота будут реально получены высокоэнтальпийные соединения, обладающие минимальной стабильностью для использования в качестве энергетических компонентов, рассмотрим более реальные, хотя и не столь высокоэнтальпийные соединения, в которых помимо большого количества азота присутствуют еще и атомы углерода, водорода, кислорода и фтора. Таковыми могут быть ряды химических соединений на базе пятичленных (азолов), шестичленных (азинов) циклов и каркасных структур, где постепенно в каждом ряду атомы углерода в цикле или каркасе замещаются атомами азота. Функциональные группы при атомах углерода могут быть  $-H$ ,  $-NH_2$ ,  $-N_2H_3$ ,  $-N_3$ ,  $-NO_2$ ,  $-NH-NO_2$ ,  $-NF_2$ ,  $-C(NO_2)_3$  и другие, несущие функцию либо окислителя, либо рабочего тела. Комбинацией этих групп можно добиться оптимального использования энергетического потенциала, заложенного в том или ином гетероцикле или каркасе. В табл. 4 приведены расчетные значения  $I_{sp}$ ,  $T_c$  и плотности энергетических композиций на базе некоторых подобных соединений.

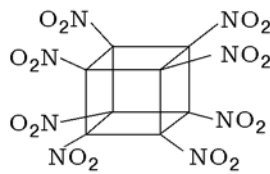
Предварительные оценочные расчеты показали, что соединения, построенные на полиазотистых высокоэнтальпийных гетероциклах, позволяют достигать уровня  $I_{sp} = 290 \div 300$  с. И хотя по энергетическому потенциалу это заметно уступает вышерассмотренным полиазотным структурам со 100%-м содержанием азота, но при этом значительно превосходит составы на базе известных окислителей современных высокоэнергетических систем, за

Таблица 4

Энергетические свойства составов на основе  
некоторых высокоэнтальпийных соединений ( $p_c : p_a = 40 : 1$ )

| № п/п | Основной компонент<br>( $\Delta H_f^0$ ккал/кг; $\rho$ , г/см <sup>3</sup> )        | Связующее, % | $I_{sp}$ , с | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $T_c$ , К |
|-------|---|--------------|--------------|----------------------------|-----------|
| 1     | Октанитрокубан ( $C_8N_8O_{16}$ ) [12]<br>(+390; 1.979)                             | НСВ, 12      | 268.5        | 1.77                       | 3770      |
|       |   | PVDO, 14     | 265.7        | 1.85                       | 3800      |
| 2     | Тетранитротетраазакубан ( $C_4N_8O_8$ )<br>R = NO <sub>2</sub><br>(+660; 2.19 [16]) | НСВ, 9       | 272.6        | 1.94                       | 3860      |
|       |   | НСВ, 10      | 271.4        | 1.92                       | 3810      |
|       |   | PVDO, 14     | 270.7        | 2.00                       | 3860      |
|       |   | AB, 16       | 264.6        | 2.04                       | 3830      |
| 3     | Тетранитротетраазакубандиоксид ( $C_4N_8O_{10}$ )<br>(+560; 2.19)                   | НСВ, 10      | 273.2        | 1.92                       | 3830      |
|       |   | PVDO, 16     | 267.6        | 1.98                       | 3790      |
| 4     | Тетранитротетраазакубантетроксид ( $C_4N_8O_{12}$ )<br>(+450; 2.19)                 | НСВ, 10      | 270.3        | 1.92                       | 3780      |
|       |   | PVDO, 18     | 264.1        | 1.95                       | 3720      |
| 5     | Октаазакубантетроксид ( $N_8O_4$ )<br>(+1650; 2.10)                                 | НСВ, 10      | 302.0        | 1.86                       | 4300      |
|       |   | НСВ, 12      | 305.4        | 1.82                       | 4280      |
|       |   | НСВ, 15      | 309.3        | 1.76                       | 4240      |
|       |   | PVDO, 12     | 287.1        | 1.96                       | 4160      |
| 6     | Триоксигексазин ( $N_6O_3$ )<br>(+780; 1.80)  | НСВ, 13      | 271.7        | 1.60                       | 3680      |
|       |   | PVDO, 22     | 262.1        | 1.66                       | 3570      |
|       |   | PVDO, 30     | 269.0        | 1.62                       | 3595      |

1.  $C_8N_8O_{16}$   
октанитрокубан

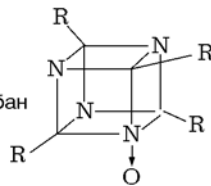


4.  $C_4N_8O_{12}$

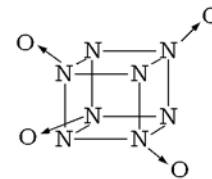
тетранитротетраазакубантетроксид



2.  $C_4N_8O_8$   
тетранитротетраазакубан  
R = NO<sub>2</sub>

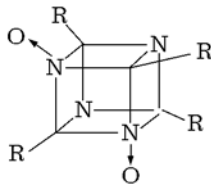


5.  $N_8O_4$   
октаазакубантетроксид

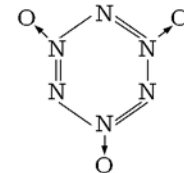


3.  $C_4N_8O_{10}$

тетранитротетраазакубандиоксид



6.  $N_6O_3$   
триоксигексазин



исключением составов на основе гидроксида бериллия. В табл. 4 (№ 5, 6) приведены расчетные данные по некоторым N-оксидам полиазотистых энергетических соединений. Такие N-оксиды могут оказаться более доступными, чем исходные структуры со 100%-м содержанием азота, поскольку согласно квантово-

химическим расчетам N-оксидный кислород стабилизирует молекулу [14]. Но значения  $\Delta H_f^0$  N-оксидов намного ниже, и такая потеря в величине  $\Delta H_f^0$  не может быть компенсирована введением кислорода в молекулу.

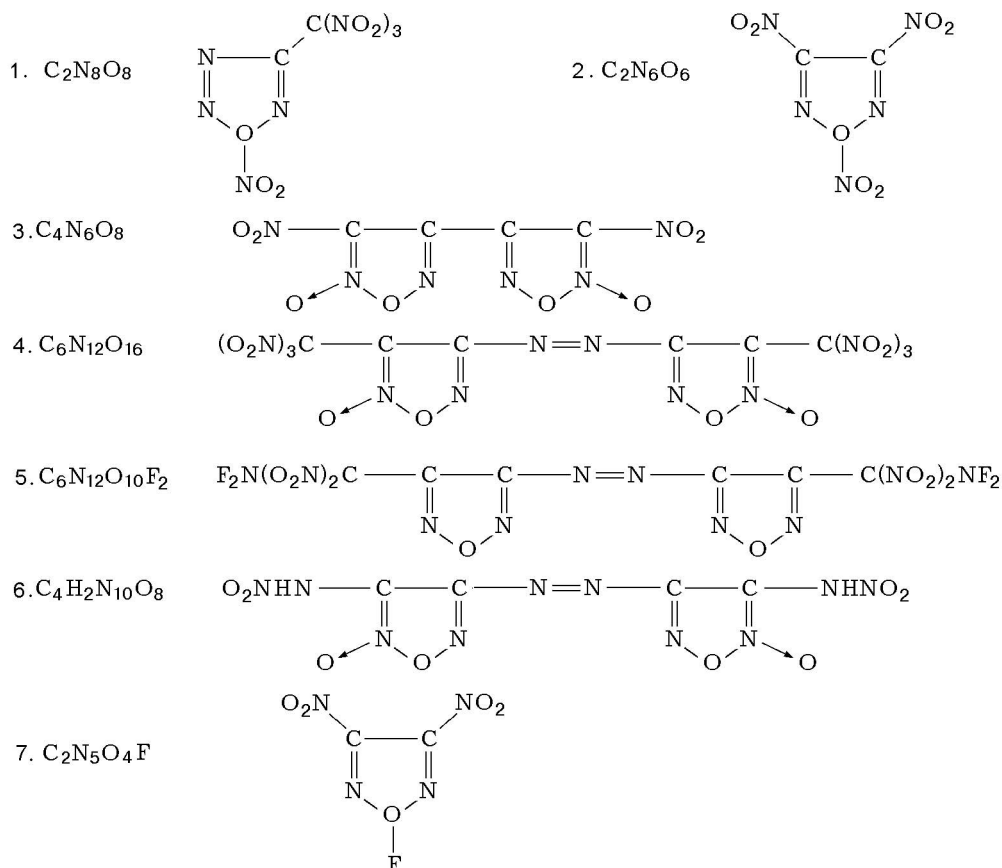
Сочетание в одной молекуле повышенного содержания высокоэнтальпийного азота,

Таблица 5

Энергетические характеристики некоторых систем со связующим

| № п/п | Основной компонент ( $\Delta H_f^0$ , ккал/кг) | Связующее, %                  | $I_{sp}$ , с            | $T_c$ , К            |
|-------|--|-------------------------------|-------------------------|----------------------|
| 1     | $C_2N_8O_8$ (+307*)                            | НСВ 11                        | 258.8 [18]              | 3560                 |
| 2     | $C_2N_6O_6$ (+340*)                            | НСВ 11                        | 258.0 [18]              | 3560                 |
| 3     | $C_4N_6O_8$ (+360 [19])                        | PVDO 10                       | 261.4                   | 3690                 |
| 4     | $C_6N_{12}O_{16}$ (+395*)                      | НСВ, 12<br>PVDO, 20           | 265.2<br>262.5          | 3660<br>3680         |
| 5     | $C_6N_{12}O_{10}F_2$ (+430*)                   | НСВ, 12<br>PVDO, 18<br>АВ, 20 | 268.4<br>276.3<br>270.5 | 3780<br>3970<br>3910 |
| 6     | $C_4H_2N_{10}O_8$ (+335*)                      | PVDO, 18<br>АВ 20             | 269.2<br>266.4          | 3690<br>3690         |
| 7     | $C_2N_5O_4F$ (+335 [17])                       | PVDO, 16<br>АВ 20             | 265.3<br>259.9          | 3740<br>3700         |

Примечание. \* Величина  $\Delta H_f^0$  оценена с учетом замены части фрагментов в соединениях близкого строения [17, 19, 20] с известным значением  $\Delta H_f^0$ .





групп-окислителей типа  $\text{NO}_2$  и атомов углерода значительно стабилизирует соединение, но приводит к резкому снижению величины  $\Delta H_f^0$  и, следовательно,  $I_{sp}$  (табл. 5). Однако на базе таких соединений можно создать композиции с весьма высокими значениями  $I_{sp}$  при вполне приемлемых значениях  $T_c$ . При этом композиции на базе соединений со столь высокими энтальпиями образования не нуждаются в дополнительном введении алюминия [21], что повышает лишь температуру  $T_c$ , практически не влияя на величину  $I_{sp}$ , а зачастую и снижая ее.

### ВЫВОДЫ

Гипотетические напряженные полиазотистые соединения с энтальпией образования  $\Delta H_f^0 > 2000$  ккал/кг обладают очень высоким энергетическим потенциалом. Используемые как монокомпоненты, при  $\Delta H_f^0 = 4000$  ккал/кг они позволяют достигать при  $p_c : p_a = 40 : 1$  значений  $I_{sp} = 320$  с и выше, вплоть до 400 с. Столь высокие значения  $I_{sp}$  сопровождаются чрезвычайно высокими температурами горения (выше 6000 К уже при  $\Delta H_f^0 > 2000$  ккал/кг).

В сочетании с компонентами, богатыми рабочим телом, эти вещества в зависимости от энтальпии их образования могут обеспечить удельный импульс в диапазоне  $I_{sp} = 290 \div 360$  с при  $T_c \leq 4000$  К.

В сочетании с различными связующими и компонентами, богатыми рабочим телом, при том же условии ( $T_c \leq 4000$  К) можно достичь значений  $I_{sp} = 290, 310$  и  $320$  с при величине  $\Delta H_f^0$  полиазотистого компонента, равного 2000, 3000 и 4000 ккал/кг соответственно.

Приведены зависимости достигаемых значений  $I_{sp}$  от величины энтальпии образования полиазотистого компонента.

Приведены количественные энергетические характеристики композиций, в которых используются потенциально доступные соединения, содержащие помимо высокоэнтальпийного азота атомы углерода, кислорода или фтора. Композиции на базе таких соединений и связующего при правильном выборе последнего легко достигают уровня  $I_{sp} = 265$  с. Некоторые из гипотетических соединений этого типа могут обеспечить значения  $I_{sp}$  вплоть до 290 с.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Engelke R. Ab initio calculations of ten carbon/nitrogen cubanoids // J. Amer. Chem. Soc. — 1993. — V. 115. — P. 2961–2967.
2. Glukhovtsev M. N., Jiao H., Schleyer P. V. R. Besides  $\text{N}_2$ , what is the most stable molecule composed only of nitrogen atoms? // Inorg. Chem. — 1996. — V. 35, N 24. — P. 7124–7133.
3. Lauderdale W. J., Stanton J. F., Bartlett R. J. Stability and energetics of metastable molecules: tetraazatetrahydrene ( $\text{N}_4$ ), hexaazabenzene ( $\text{N}_6$ ), and octaazacubane ( $\text{N}_8$ ) // J. Phys. Chem. — 1992. — V. 96, N 3. — P. 1173–1178.
4. Stanton J. F., Bartlett R. J. // Rev. in Comput. Chem. V. 5 / D. Boyd, K. Lipkowitz (Eds). — New York: VCH, 1994. — P. 65–169.
5. Sun K. C., Chen C. Ab initio study of various structures of  $\text{N}_8$  // Huoyao Jishu. — 1997. — V. 13, N 1. — P. 1–23.
6. Manaa M. R. Toward new energy rich molecular systems: from  $\text{N}_{10}$  to  $\text{N}_{60}$  // Chem. Phys. Lett. — 2000. — V. 331. — P. 262–268.
7. Matsunaga T., Ohana T., Nakamura T., et al. Polynitrogen compounds and their manufacture // Jpn Kokai Tokyo koho. — JP 110 43315. A2. — 1999; Chem. Abst. — N 130: 198519.
8. Овчинников И. В., Махова Н. Н., Хмельницкий Л. И. Динитродиазенфуран как новое энергетическое взрывчатое вещество // Докл. АН СССР. Сер. хим. — 1998. — Т. 359. — С. 67–70.
9. Chavez D. E., Hiskey M. A. 1,2,4,5-tetrazine based energetic materials // J. Energ. Mater. — 1999. — V. 17. — P. 357–377.
10. Chavez D. E., Hiskey M. A., Gilardi R. D. 3,3-azobis (6-amino-1,2,4,5-tetrazine): A novel high nitrogen energetic materials // Angew. Chem., Intern. Ed. Engl. — 2000. — V. 39. — P. 1791–1793.
11. Hiskey M. A., Chavez D. E., Naud D. L., et al. Progress in high nitrogen chemistry in explosives, propellants and pyrotechnics // Proc. of the 27th Intern. Pyrotechnic Seminar. — Grand Junction, USA, 2000. — P. 3–14.
12. Астахов А. М., Степанов Р. С., Бабушкин А. Ю. К вопросу о параметрах детонации октанитрокубана // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 1. — С. 93–95.
13. Zelenin A. K., Trudell M. L. A two step synthesis of diamino furazan and synthesis of N-monoarylmethyl and N, N'-diarylmethyl derivatives // J. Heterocyclic Chem. — 1997. — V. 34. — P. 1057–1060.
14. Талавар М. Б., Сивабалан Р., Астана С. Н., Сингх Х. Новые сверхмощные энергетические материалы // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 3. — С. 29–45.

15. **Trusov B. G.** Program system terra for simulation phase and chemical equilibrium // Proc. of the XIV Intern. Symp. on Chemical Thermodynamics, St-Petersburg, Russia. — 2002. — P. 483–484.
16. **Politzer P., et al.** Office of Naval Research // Techn. Report N 91. — June 4, 1996.
17. **Politzer P., Murray J. S., Grice M. E.** // Techn. Report N 90. — March 7, 1996. — New Orleans University, LA. Dept. of Chemistry.
18. **Нечипоренко Г. Н., Лемперт Д. Б., Согласнова С. И.** Зависимость удельного импульса ракетных топлив, содержащих в качестве окислителя С-нитрозамещенные пятичленные N-гетероциклов, от числа атомов азота в цикле и типа применяемого связующего // Хим. физика. — 2005. — Т. 24, № 3. — С. 74–80.
19. **Makhova N. N., Godovikova T. I., Ovchinnikov I. V., et al.** Synthesis, physicochemical and detonation characteristics of nitrofuraxans as promising building blocks for energetic materials design // Proc. 28th Intern. Conference of ICT, Karlsburg, Germany. — 1997. — P. 69/1–12.
20. **Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Согласнова С. И.** Зависимость удельного импульса композиций ракетных топлив, содержащих окислители на базе С, N и O-атомов, от энтальпии образования и элементного состава окислителя // Хим. физика. — 2004. — Т. 23, № 5. — С. 75–81.
21. **Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Долганова Г. П., Стесик Л. Н.** Зависимость удельного импульса оптимизированных составов смесового твердого ракетного топлива (связующее + металл + окислитель) от природы металла и окислителя // Хим. физика. — 1998. — Т. 17, № 7. — С. 114–120.

*Поступила в редакцию 31/III 2008 г.*