

НОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

М. Б. Талавар, Р. Сивабалан, М. Аннияппан,
Г. М. Горе, С. Н. Астана, Б. Р. Гандхе

Лаборатория исследований высокоэнергетических материалов, 411021 Пуна, Индия
mbtalawar@yahoo.com, rsivabalan2001@yahoo.co.in

Повышение баллистической эффективности топлив и взрывчатых веществ является основной целью амбициозных исследовательских программ в области высокоэнергетических материалов. Совпадение приоритетов оборонного и космического секторов всегда держало на переднем плане научно-исследовательские разработки в области создания топлив. В связи с размыванием различий между ракетными топливами и артиллерийскими порохами, а также взрывчатыми веществами на первый план выходит возможность создания низкочувствительных боеприпасов, обладающих высокой эффективностью, а также проведение сопутствующих исследований в области ракетных топлив. В то же время усиление преобладания ракет в военных действиях и в космическом секторе заставляет обратить внимание на проблему загрязнения атмосферы хлорсодержащими продуктами горения современных топлив на основе перхлората аммония. В недалеком будущем произойдут значительные изменения в технологии производства высокоэнергетических материалов. В результате исследований, проведенных в данном направлении, появилось большое количество новых материалов. В статье представлен обзор последних работ, сделанных на переднем крае области создания новых перспективных высокоэнергетических материалов. Представлен глобальный сценарий развития окислителей, связующих, пластификаторов, а также материалов с высоким энергосодержанием и низкой чувствительностью.

Ключевые слова: высокоэнергетические материалы, ADN, CL-20, двухосновные топлива.

ГЛОБАЛЬНЫЙ СЦЕНАРИЙ

Небывалый спрос на ракеты большой дальности с большой полезной нагрузкой в конце XX в. привел к тому, что программы по разработке смесевых топлив и модифицированных смесевых двухосновных топлив вышли на лидирующие позиции, сместив классические двухосновные топлива на вторые роли. Названные разрабатываемые топлива предлагают намного более высокие значения удельного импульса ($250 \div 260$ с), чем двухосновные топлива ($220 \div 230$ с). Смесевые топлива, представляющие собой смесь кристаллов перхлората аммония (окислителя) и частиц алюминия (металлического горючего), распределенных в полибутадиеновом каучуке (связующем), стали основной топливной системой для ракет и космических аппаратов во всем мире, тогда как модифицированные смесевые двухосновные топлива нашли применение в тактических

ракетах. Модифицированные смесевые двухосновные топлива состоят из перхлората аммония и алюминия, внедренных в нитроцеллюлозную и нитроглицериновую основу, используемую в качестве связующего. Смесевые топлива имеют преимущество по сравнению с модифицированными смесевыми двухосновными топливами, особенно в случаях, когда топливный заряд скрепляется со стенками двигателя. Это связано с более высокой способностью полибутадиенового каучука к деформации (растяжению) даже при минусовых температурах, о чем свидетельствует его температура стеклования, равная приблизительно -65 °С. Эти топлива производятся во Франции компанией SNPE для таких ракет, как PLUTON и HADES. Согласно отчетам, опубликованным в международном журнале «Обзоры по оборонной тематике» (International Defence Review), в начале 90-х годов XX в. оборот компании SNPE превысил отметку в 350 млн долларов США. Чтобы удовлетворить возросшие нужды оборонных и космических программ США и Великобритании [1–5], компаниями Thiokol (США) и Royal Ordnance (Великобритания) производятся сме-

М. В. Talawar, S. Sivabalan, M. Anniyappan,
G. M. Gore, S. N. Asthana, B. R. Gandhe.
High Energy Materials Research Laboratory, Pune-411
021, India.

севые топлива в широком диапазоне.

Последние несколько десятков лет характеризуются возрождением интереса к прямоточным воздушно-реактивным двигателям (ПВРД) и гиперзвуковым прямоточным воздушно-реактивным двигателям (ГПВРД), что связано с их высокой эффективностью на сверхзвуковых/гиперзвуковых скоростях. Системы на основе ПВРД и ГПВРД широко используются в ВМС США. Малое время полета ракет, приводимых в движение гиперзвуковыми прямоточными воздушно-реактивными двигателями, определяет их использование в качестве зенитных ракет, а также противоракет для борьбы с баллистическими ракетами, где требуются числа Маха в диапазоне $5 \div 7$, тогда как турбореактивные и турбовентиляторные двигатели остаются наиболее предпочтительным вариантом для полетов с меньшими скоростями (до чисел Маха 3). Среди металлизированных богатых горючим систем наиболее предпочтительными являются твердые топлива на основе бора в силу их высокого энергетического потенциала. Однако необходимо решить проблему, связанную с плохим зажиганием бора. Проблему улучшения зажигания пытаются решить путем включения в состав топлив различных добавок и энергетических связующих. Углеводородные топлива представляют собой альтернативный вариант, так как они обладают лучшими характеристиками в плане скрытности. Жидкие топлива имеют преимущество перед твердыми топливами в отношении регулирования расхода топлива и наиболее предпочтительны при использовании в ГПВРД. Алкилированное жидкое боргидридное топливо $C_{3.2}H_{20.3}B_{10}$ считается перспективным и рекомендуется для использования в будущих ГПВРД.

Существенным недостатком топлив на основе перхлората аммония [6] является то, что при их горении образуются хлорсодержащие продукты. Значительное увеличение применения этих топлив в ракетах и космических аппаратах выдвинуло вопрос экологической безопасности на первый план. Нитрамины, а именно циклотриметилентринитрамин (гексоген) и циклотетраметилентетранитрамин (октоген), стали рассматриваться в качестве альтернативы перхлорату аммония в 80-х годах XX в. Работы в этой области проводятся по всему миру. В частности, французская компания SNPE объявила о проведении широ-

комасштабных исследований в этом направлении. Топлива на основе нитраминов, в силу дополнительных преимуществ, касающихся горения самой смеси и того, что при горении выделяется мало дыма, нашли применение в противотанковых ракетах 3-го поколения, таких как ERYX. Однако с энергетической точки зрения экологически чистые топлива на основе нитраминов не имеют никаких преимуществ по сравнению с топливами на основе ПХА. Более того, термически нейтральные процессы разложения, протекающие на поверхности горения, вместе с процессом плавления приводят к эффекту разбавления, что вызывает проблемы, касающиеся горения топлив этого класса.

Окислители и высокоэнергетические материалы

Высокоэнергетические экологически безопасные окислители — динитрамид аммония (ADN) [7] и нитроформат гидразина (HNF) [8] — стремительно ворвались в область создания новых твердых ракетных топлив. Эти окислители по сравнению с перхлоратом аммония (ПХА), наиболее часто используемым окислителем в современных смесевых и смесевых модифицированных двухосновных топливах, имеют два преимущества: экологическая чистота продуктов сгорания и более высокая теплота образования ($\Delta H_f = -151$ и -71 кДж/моль соответственно). Поэтому на их основе можно создать топлива с удельным импульсом, превышающим 260 с. Кроме того, в отличие от нитраминов, вблизи поверхности горения этих веществ протекают сильноэкзотермические реакции, которые обеспечивают эффективный подвод тепла из газовой фазы, увеличивающий скорость горения. ADN был синтезирован в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (ИОХ, Москва) в 70-х годах XX в., и впоследствии топлива на основе ADN были запущены в России в серийное производство. Сообщается, что топлива на основе ADN используются в межконтинентальной ракете Тополь-М. Однако исследовательская работа, проведенная компанией Thiokol (США), показала, что сильная гигроскопичность ADN, а также низкие значения температур плавления (≈ 90 °С) и начала разложения (123 °С) затрудняют разработку и производство топлив на основе ADN в крупных масштабах. Исследователи также наблю-

дали разложение ADN в топливных композициях. Для того чтобы реализовать, несмотря на возникшие сложности, потенциал, имеющийся в ADN, было предложено использовать гранулированный ADN.

Работа по HNF проводилась в основном в ТНО (Нидерланды), и сегодня он выпускается в Нидерландах компанией Aerospace Propulsion Products (APP) в количестве 300 кг в год. Преимущество HNF над ADN заключается в более высоких температурах плавления и начала разложения, которые важны с практической точки зрения. Кроме того, HNF негигроскопичен. Однако основная проблема в плане использования HNF связана с высокой чувствительностью к трению. Чтобы решить эту проблему, предпринимаются попытки по флегматизации HNF с помощью специальных гелей. Способ изготовления HNF оказывает влияние на его стабильность и чувствительность, тогда как процесс перекристаллизации определяет размер и отношение длины кристаллов к их диаметру. Эти параметры определяют технологичность топливных композиций. Наряду с проблемами, связанными с чистотой и кристаллической структурой, у HNF есть еще один недостаток — несовместимость с НТРВ (полибутилен с концевыми гидроксильными группами), наиболее часто используемым в настоящее время связующим, что затрудняет использование HNF в реальных топливах. Физико-химические свойства потенциальных окислителей представлены в табл. 1. Было показано, что в качестве связующих в топливах на основе HNF могут использоваться глицидилазидполимер [9] и поли-3-нитратометил-3-метилоксетан [10]. Однако необходимо обратить большее внимание на те параметры этих систем, которые характеризуют технологичность изготовления, совместимость и чувствительность. Поэтому основной проблемой, с которой приходится сталкиваться химикам, специализирующимся в области топлив, является получение такой смеси HNF и связующего, которая подходила бы для литья, чтобы получать монолитные топливные заряды требуемой структурной целостности.

Гексанитрогексаазаизовюрцитан — HNIW [11–17], известный также под названием CL-20, лет десять назад являлся лишь лабораторной редкостью, тогда как сегодня он производится в США компанией Thiokol и во Франции компанией SNPE, причем объем одной пар-

Таблица 1
Физико-химические свойства окислителей

Окислитель	ΔH_f , кДж/моль	КБ, %	ρ , г/см ³
ПХА	-298	+35	1.9
ADN	-151	+26	1.8
HNF	-71	+13	1.9
Гексоген	+63	-22	1.8
Октоген	+76	-22	1.9
CL-20	+454	-11	2.1

Примечание. КБ — кислородный баланс.

тии достигает 200 кг. CL-20 с его каркасной структурой может высвобождать энергию (скорость детонации $D = 9\,400$ м/с) на значительно более высоком уровне, чем традиционно используемые бризантные взрывчатые вещества — гексоген и октоген (скорость детонации $D = 8\,700$ и $9\,100$ м/с соответственно). Напряжение в молекуле, обусловленное каркасной структурой, и наличие шести групп $N-NO_2$ делает CL-20 богатым источником энергии, о чем свидетельствует его высокая положительная теплота образования, равная $\Delta H_f = +454$ кДж/моль. Для сравнения, теплоты образования гексогена и октогена составляют +63 и +76 кДж/моль соответственно. Следствием каркасной структуры молекулы является также плотная упаковка атомов, из которых состоит молекула, что приводит к высокой плотности ($\rho > 2.04$ г/см³). За CL-20 прочно закрепилась репутация самого мощного на данный момент взрывчатого вещества. CL-20 превосходит гексоген и октоген не только в качестве взрывчатого вещества, но также и в качестве экологически чистого эффективного окислителя для топлив будущего. В настоящее время в европейских странах разрабатывается несколько коммерческих и военных продуктов, основанных на CL-20.

Одной из важных стадий синтеза CL-20 является реакция дебензилирования, для протекания которой требуется дорогостоящий катализатор гидроксид палладия на углероде $[Pd(OH)_2/C]$, что приводит к удорожанию процесса и соответственно к высокой стоимости производства CL-20. В исследовательских лабораториях прикладываются значительные усилия по установлению альтернативных путей синтеза, которые позволили бы снизить стоимость производства CL-20 и тем самым

расширить применение этого перспективного высокоэнергетического материала.

Одной из последних новинок класса высокоэнергетических материалов являются кубаны с высокой степенью нитрования. Самое мощное соединение из ряда кубанов, а именно октанитрокубан (ОНС) [18], по эффективности может превзойти даже самую мощную на данный момент молекулу CL-20. Он имеет плотность выше 2 г/см^3 и теплоту образования, превышающую $+400 \text{ кДж/моль}$, что приводит к скорости детонации $D \approx 10\,450 \div 11\,800 \text{ м/с}$. ОНС не удавалось синтезировать в течение долгого времени. Недавно несколько миллиграммов этого вещества было синтезировано в Университете Чикаго (США). Процесс синтеза включал в себя несколько стадий и проводился из дорогостоящих исходных материалов в строго контролируемых реакционных условиях. Хотя ОНС привлек внимание химиков всего мира, специализирующихся в области высокоэнергетических материалов, его применение ограничено чрезмерно высокой стоимостью. Во многих лабораториях продолжается разработка новых путей синтеза, которые позволили бы производить ОНС в больших масштабах при минимальных затратах.

Материалы с высоким содержанием азота [19–25] образуют уникальный класс новых энергетических материалов. Большую часть своей энергии они извлекают благодаря своей очень высокой положительной теплоте образования, а не благодаря окислению углеродного остова, как в случае традиционных высокоэнергетических материалов. Использование материалов с высоким содержанием азота приводит к увеличению плотности и образованию большого количества газа на 1 г вещества. Одним из уникальных энергетических материалов этого класса является диаминоазодитетразин (ДААТ), который имеет самую высокую положительную теплоту образования ($\Delta H_f \approx +800 \text{ кДж/моль}$) среди известных высокоэнергетических материалов. Это соединение проявляет также удивительную нечувствительность к внешним воздействиям. Теоретически предсказываемая эффективность ДААТ превышает эффективность используемых в настоящее время мощных боевых взрывчатых веществ, таких как гексоген. В Лос-Аламосской национальной лаборатории (США) было показано, что ДААТ можно производить из недорогих исходных материалов.

Связующие

В области связующих [26–28] получили известность ряд полимерных соединений, содержащих такие энергетические функциональные группы, как азидная группа ($-\text{N}_3$), нитрогруппа ($\text{C}-\text{NO}_2$), нитратная группа ($\text{O}-\text{NO}_2$), нитраминная группа ($\text{N}-\text{NO}_2$) или менее распространенная геминальная дифтораминная группа ($-\text{NF}_2$). Наиболее известной является азидная группа. Тепло, выделяющееся при развале одной такой группы, составляет около 355 кДж . Первым из этого класса полимеров стал разрабатываться глицидил-азидполимер (GAP), который приобрел наибольшую известность в начале 90-х годов XX в. Впоследствии появился еще ряд полиазидооксетанов. В начале 80-х годов XX в. военно-воздушные силы США финансировали программу по изучению GAP. Производство GAP было доведено до уровня 100 кг , и теперь его можно приобрести в компаниях 3М (США) и SNPE (Франция). Стоимость 1 кг GAP составляет около 400 долларов США. GAP имеет преимущество по сравнению с НТРВ: у него положительная теплота образования ($\Delta H_f + 117 \text{ кДж/моль}$) в отличие от НТРВ ($\Delta H_f = -62 \text{ кДж/моль}$). Однако GAP несовместим с большинством пластификаторов. Механические свойства топлив на основе GAP также нуждаются в улучшении.

Другим азидополимером, также получившим широкую известность, является полидиазидометиллоксетан (polyBAMO или P-BAMO) [29–34]. Поскольку polyBAMO — твердое вещество, он не может использоваться в качестве связующего в топливах. По этой причине новым направлением стало создание сополимеров на основе BAMO. Соплимеры BAMO — THF (тетрагидрофуран) имеют хорошие механические свойства, но их теплота образования ниже, чем у polyBAMO. Также были созданы сополимеры BAMO с энергетическими мономерами такими, как азидометиллоксетан (АММО). Соплимеры на основе BAMO проложили путь к использованию их в качестве энергетических термопластических эластомеров. Энергетические термопластические эластомеры состоят из твердых и мягких сегментов. При нагреве твердые сегменты плавятся, что позволяет смешивать термопластические эластомеры [35–37] с другими ингредиентами топлива; при охлаждении твердые сегменты кристаллизуются и об-

Таблица 2
Физико-химические свойства связующих

Энергетическое связующее	ΔH_f , кДж/моль	КБ, %	ρ , г/см ³	T_{gl} , °С
GAP	+117	-121	1.30	-50
PolyBAMO	+413	-124	1.30	-39
PolyAMMO	+18	-170	1.06	-35
PolyNIMMO	-335	-114	1.26	-25
PGN	-285	-61	1.39	-35
НТРВ	-62	-324	0.92	-65

Примечание. T_{gl} — температура стеклования.

разуют физические связи между цепями, которые могут быть разрушены при нагреве или сольватации. Способность термопластических эластомеров плавиться позволяет повторно использовать такие составы. Это сильно уменьшит как количество отходов производства топлив, полученных путем литья-отверждения, так и опасность, связанную с утилизацией этих отходов. Компанией Thiokol (США) разработано топливо на основе термопластического эластомера ВАМО — АММО. Аналогичным образом исследование полимеров, содержащих богатые кислородом нитратные группы, привело к появлению таких перспективных полимеров, как полиглицидилнитрат (PGN) и полинитратометилметилоксетан (polyNIMMO или P-NIMMO). Сополимеры ВАМО с NIMMO также приобретают большое значение. В Канаде ведется работа по созданию термопластического эластомера на основе GAP.

Стоимость многих энергетических полимеров таких, как polyNIMMO и PGN, в настоящее время высока, поэтому в ближайшее время их использование будет ограничено специализированными задачами, тогда как такие полимеры, как GAP и P-BAMO, предоставляют возможность получать экономически приемлемые ракетные топлива с высоким потенциалом. Некоторые из важных физико-химических свойств наиболее перспективных связующих в сравнении со свойствами традиционного связующего (НТРВ) представлены в табл. 2.

Пластификаторы

Предпринимаются также попытки по разработке энергетических пластификаторов [38–47] с целью улучшения эффективности топ-

Таблица 3
Физико-химические свойства пластификаторов

Пластификатор	ΔH_f , кДж/моль	КБ, %	ρ , г/см ³
NG	-349	+3.5	1.59
TMETN	-411	-34	1.48
BDNPF/A	-480	-51	1.39
DEP	-720	-194	1.12

Примечание. DEP = Diethyl phthalate (диэтилфталат).

лива с точки зрения удельного импульса и скорости горения. Наиболее предпочтительным вариантом являются молекулы, имеющие в своем составе нитро- и нитратные группы и поэтому обладающие лучшим кислородным балансом и энергосодержанием, чем традиционно используемые пластификаторы — фталаты. Среди нитропластификаторов широкое применение нашла комбинация бис(2,2-динитропропил)формаль/ацеталь [BDNPF/A]. BDNPF/A производится с помощью реакции Тер-Меера уже более 30 лет. Использование хлора и большое количество отходов (в виде потоков сточной воды), образующихся в процессе производства, вызвали серьезное беспокойство в отношении влияния на окружающую среду. Модифицированный, экологически чистый способ производства BDNPF/A был разработан и продемонстрирован корпорацией Thiokol при финансовой поддержке армии США. Соединения с нитроксиэтилнитраминной (NENA) группой R-N(NO₂)CH₂CH₂ONO₂, где R — алкильный заместитель, также нашли применение в качестве энергетических пластификаторов в топливных композициях. Потенциальным кандидатом является соединение BuNENA, термохимические характеристики которого лучшие среди соединений этого класса. Физико-химические свойства энергетических пластификаторов приведены в табл. 3.

В прошедшие годы произошло несколько крупных аварий, связанных с использованием нитроглицерина (NG). Это обусловило серьезную обеспокоенность высокой чувствительностью NG и опасностями, сопряженными с применением NG и топлив на его основе (двухосновных и модифицированных смесевых двухосновных топлив). Соединения с нитратными группами — триметиллоэтантри-

нитрат (ТМЕТН), триэтиленгликольдинитрат (ТЕГДН) и 1,2,4-бутантриолтринитрат (ВТТН) — вызвали большой интерес как безопасные энергетические пластифицирующие компоненты топлив и взрывчатых веществ. Эти молекулы структурно похожи на NG, но в случае, когда производятся и используются в сочетании друг с другом (ТМЕТН с ТЕГДН и ТМЕТН с ВТТН), они намного менее опасны, чем NG, в плане чувствительности к механическим воздействиям. Сочетание ТМЕТН/ТЕГДН наиболее предпочтительно для большинства приложений. Компания SNPE (Франция) имеет для производства ТМЕТН постоянные производственные мощности (производительностью 100 т). IСТ (Германия) и SNPE (Франция) приступили к реализации амбициозных планов по разработке топлив на основе ТМЕТН, удовлетворяющих имеющейся классификации опасностей.

Одной из основных проблем, с которыми приходится сталкиваться при использовании пластификаторов во взрывчатых веществах и топливных составах, является миграция пластификатора. Новый подход состоит в том, чтобы разработать пластификаторы, очень похожие на энергетические полимеры. Сообщается, например, что азидополимеры с низкой молекулярной массой (олигомер GAP и циклический тетрамер NIMMO) являются эффективными пластификаторами для азидополимеров. Аналогичным образом для пластификации таких связующих, как полиглицидилнитрат (polyGLYN) и polyNIMMO, в DERA (Великобритания) была изготовлена производная глицидилнитрата — его димер.

Перспективные твердые топлива

Сочетание энергетических полимеров с современными окислителями [48–52], такими как ADN и HNF, а также CL-20, может привести к огромному технологическому прорыву в области топлив в ближайшие годы, несмотря на тот факт, что по технологическим причинам содержание твердых компонентов почти во всех системах на основе энергетических полимеров не может превышать 80 % в отличие от систем на основе НТРВ, в которых содержание твердых компонентов может превышать 85 % (табл. 4). Это является прямым следствием лучшего кислородного баланса и более высокой теплоты образования энергетических связующих. ADN и HNF в сочетании

Таблица 4
Характеристики эффективности
пластических взрывчатых веществ

Состав	ρ , г/см ³	D , м/с
Октоген/НТРВ (67/33)	1.575	8 030
CL-20/НТРВ (67/33)	1.648	8 325
Октоген/НТРВ (72/28)	1.618	8 107
CL-20/НТРВ (72/28)	1.710	8 470
CL-20/PBB (97/3)	1.921	9 102
CL-20/Estane (95/5)	1.942	9 208
Октоген (80 %)/GAP /ТМЕТН/ТЕГДН	1.740	8 400

Таблица 5
Удельный импульс (в секундах)
твердотопливных составов
на основе перспективных связующих и окислителей

Окислитель	Связующее			
	GAP	P-ВАМО	P-NIMMO	PGN
ADN	310	312	309	306
HNF	314	317	313	310

с GAP, P-ВАМО, P-NIMMO или PGN потенциально могут обеспечить удельный импульс, превышающий 300 с. Теоретически рассчитанные значения удельного импульса для систем на основе ADN и HNF с энергетическими связующими представлены в табл. 5. В настоящее время активно ведутся работы по созданию таких топлив, причем большая часть усилий направлена на решение основных проблем, связанных с изготовлением топлив, а также совместимостью различных компонентов. Недавно было предложено несколько составов на основе CL-20, GAP и BDNPF/A, чья чувствительность сравнима с чувствительностью составов на основе октогена. Также были найдены подходящие баллистические модифицирующие добавки, способные увеличить скорость горения в диапазоне низких давлений (ниже 70 атм), что приводит к уменьшению барического показателя. Состав на основе CL-20 с GAP/ТМЕТН/ВТТН обеспечивает на 7 % более высокий удельный импульс (251 с), чем соответствующий состав на основе гексогена.

Расчетный удельный импульс типичного, баллистически модифицированного топлива ПХА — ВАМО/NIMMO составляет ≈ 265 с. В литературе также есть информация о топ-

ливах на основе ВАМО — NIMMO и октогена, имеющих лучшие характеристики горения. С точки зрения безопасности (по данным тестов на чувствительность «card gap») наиболее предпочтителен сополимер 70/30 ВАМО — NIMMO. Состав на основе СL-20 (76 %) с ВАМО/АММО является привлекательным высокоэнергетическим термопластичным артиллерийским порошком, обладающим лучшими плотностью ($\rho = 1.77 \text{ г/см}^3$) и силой пороха ($F = 1297 \text{ Дж/г}$), чем соответствующий состав на основе гексогена (1.64 г/см^3 и 1182 Дж/г).

В результате исследования боеприпасов с низкой чувствительностью на основе polyNIMMO была показана возможность создания высокоэнергетического артиллерийского пороха ($F = 1250 \text{ кДж/г}$) с пониженной чувствительностью к случайному воздействию снарядов, пуль, металлических осколков и т. п. Улучшенный артиллерийский порох под названием TGD-008, содержащий 58 % гексогена, 17 % NQ (нитрогуанидин) и 25 % ВАМО/АММО (35 : 65), согласно расчетам имеет силу пороха $F = 1078 \text{ Дж/г}$ и температуру пламени $T_f = 2548 \text{ К}$. Эффективность этого пороха сопоставима с эффективностью американского пороха M30 ($F = 1081 \text{ Дж/г}$, $T_f = 3006 \text{ К}$), а температура пламени ниже на $\approx 400 \text{ К}$. Кроме того, топлива на основе термопластических эластомеров обладают лучшими механическими свойствами по сравнению с M30. Топливный состав может быть легко смешан и выдавлен в двухшнековом экструдере без помощи растворителей. Обнаружено, что скорость горения этих топлив составляет 10.4 см/с при давлении 2760 атм . В настоящее время при изготовлении артиллерийских боеприпасов с применением растворителя на каждый фунт изготавливаемого топлива приходится 0.3 фунта отходов в виде использованного растворителя. Если учесть, что объемы производства составляют 3 млн фунтов в год, то становится ясно, что при производстве артиллерийских порохов образуется большое количество отходов растворителя. Как только технология, основанная на использовании термопластических эластомеров, будет полностью разработана, можно будет полностью избавиться от отходов растворителя, связанных с производством артиллерийских порохов. Термопластичное топливо гексоген/ВАМО — АММО под названием состав BAT-5RDX изготавлива-

ется в США компанией Thiokol.

Сообщалось о двухосновных топливах на основе BDNPF/A, которые имеют более высокий удельный импульс (246 с), чем традиционные топлива на основе триацетилглицерина ($\approx 232 \text{ с}$). Эта тенденция сохранится также и для модифицированных смесевых двухосновных топлив. В добавление к приложениям в области ракетных топлив, армия США начала программу по разработке артиллерийского пороха с низкой чувствительностью для танковых снарядов типа M-900, а также нечувствительного пластического ВВ (РАХ-2А-НМХ) на основе BDNPF/A. Военно-морской центр по борьбе с надводными кораблями (США) сообщил об альтернативной топливной системе для орудия МК 66 (NOSIN-AA-11) на основе TMETN/TEGDN, которая менее чувствительна к ударным воздействиям.

Жидкие/гелеобразные/гибридные ракетные топлива

Жидкие топлива находят ограниченное применение в оборонной области, в основном из-за опасностей, связанных с хранением и транспортировкой, а также из-за сложной предстартовой подготовки при эксплуатации. Однако стратегические ракеты, летающие на жидких топливах, представляют большой интерес. Традиционное жидкое горючее марок JP-4 и JP-5 представляет собой продукт перегонки сырой нефти, содержащий в основном парафины, нафталины и ароматические углеводороды. В настоящее время в качестве жидкого ракетного горючего широко используются монометилгидразин и несимметричный диметилгидразин (UDMH), а в качестве окислителя — тетраоксид диазота. Большие перспективы имеют ксилитины, а также дициклобутильное углеводородное горючее в сочетании с разными окислителями. Смеси пентана с бутаном и гексаном также упоминаются в качестве жидких топлив. Норборан с простейшей структурой «кольцо с внутренним мостиком» образует основной компонент высокоэнергетического горючего. Недавно в качестве жидких ракетных топлив было предложено использовать растворенные в воде или метиловом спирте перспективные энергетические окислители, такие как нитроформат гидразина. Такие топлива в перспективе могут заменить гидразин, который используется в ракетах ближнего радиуса действия и для космиче-

ских полетов. Жидкие топлива на основе нитрата гидроксиламмония и нитрата триэтаноламмония используются для создания артиллерийских топлив.

Гелеобразные топлива обеспечивают возможность значительного повышения плотности и уменьшения опасностей, связанных с использованием жидких топлив. Для получения геля из жидкого топлива применяются добавки загустителей, таких как, например, метилцеллюлоза. В области гелеобразных топлив *t*-аминазиды рассматриваются в качестве потенциальной замены для монометилгидразидов. Такие соединения, как 2-(диметиламино)-этилазид, обеспечивают удельный импульс, равный 287 с. Потенциальными окислителями являются RFNA (красная дымящаяся азотная кислота), тетраоксид диазота, пероксид водорода, нитрат гидроксиламмония и жидкий кислород. Теоретическая оценка эффективности гелеобразных топлив, состоящих из Al, UDMH и тетраоксида диазота показывает, что такая система может иметь удельный импульс порядка $315 \div 320$ с при соотношении окислителя к горючему в диапазоне $1 \div 1.5$. Новой концепцией является создание криогенных твердых топлив, в которых жидкое или газообразное горючее и/или окислитель заморожены. Это приводит к таким преимуществам, как снижение веса, упрощенная конструкция и стабильный характер горения.

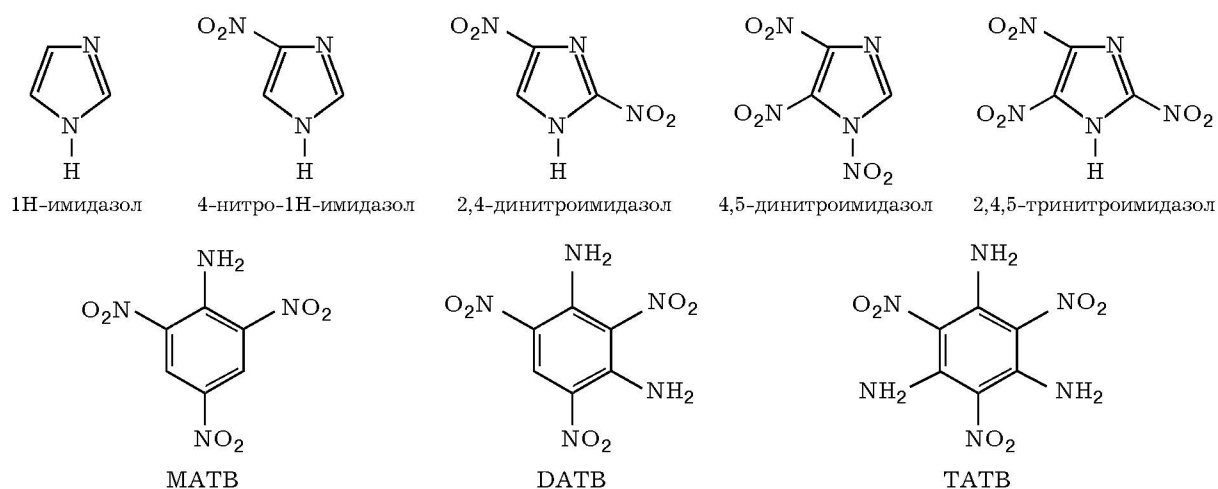
В случае гибридных ракетных топлив в качестве окислителей традиционно используются RFNA и пероксид водорода, которые вводятся в камеру с твердым горючим при повышенной температуре, чтобы инициировать процесс горения. NASA в сотрудничестве с промышленными компаниями США разрабатывает амбициозные программы «Ракетное движение с использованием гибридных ракетных двигателей». В США была протестирована система H_2O_2 — полиэтилен. Также широко исследуется гибридная топливная система НТРВ — жидкий/газообразный кислород. Продукты разложения нитрометана применяются в качестве окислителя для твердых горючих материалов. Также исследуются системы, содержащие ADN и HNF в растворе H_2O_2 , окислители из класса хлоратов/перхлоратов/нитратов и TMETN (в качестве пластификатора) и сополимеры GAP/ВAMMO — AMMO.

Бризантные взрывчатые вещества с низкой чувствительностью

Идеальное взрывчатое вещество должно иметь высокую эффективность, но при этом быть достаточно малочувствительным, чтобы обеспечить безопасность в обращении. Традиционно используемые ВВ, такие как TNT, гексоген и октоген, считаются подходящими для использования в военном деле, однако имеют недостаточно низкую чувствительность, о чем свидетельствует ряд несчастных случаев, связанных с иницированием боеприпасов вследствие удара или взрыва. Поэтому необходимо разрабатывать новые ингредиенты и составы, которые менее чувствительны к обычным воздействиям, но при этом сохраняют требуемую эффективность [53].

Развитие таких классов взрывчатых веществ привело к уменьшению расстояния между местами хранения взрывчатых веществ, уменьшению уязвимости бронированной техники и личного состава на поле боя, а также увеличению объема боеприпасов, допустимого для перевозки. Был разработан ряд новых взрывчатых веществ с многообещающим сочетанием характеристик по чувствительности и эффективности. Эти материалы используются благодаря таким особым свойствам, как нечувствительность к случайным ударным воздействиям и способность выдерживать высокие температуры.

Имидазол — это пятичленное гетероциклическое соединение, содержащее атомы азота в своей структуре. Ожидается, что производные имидазола, включающие более двух нитрогрупп, будут являться мощными взрывчатыми веществами с низкой чувствительностью. 2,4-динитроимидазол намного менее чувствителен, чем гексоген и октоген, а также на $15 \div 20$ % эффективнее с энергетической точки зрения, чем триаминаотринитробензол. Ожидается, что это соединение будет относительно дешевым, поскольку производится из недорогих исходных материалов. До настоящего времени были исследованы различные нитропроизводные имидазола, включая 2,4-динитроимидазол [54], 4,5-динитроимидазол [55], 2,4,5-тринитроимидазол [56, 57] и 4,4',5,5'-тетранитро-2,2'-диимидазол [58]. Одна из проблем, связанных с этими молекулами, касается химической стабильности. Известно, что атом водорода,



находящийся в положении 1, достаточно легко отрывается [59]. Возможно проведение нитрования положения 1 и образующийся при этом 1,4-динитроимидазол легко изомеризуется в 2,4-динитроимидазол при нагреве до умеренной температуры в растворе или в твердом состоянии [60].

Наиболее выдающимся достижением ученых и технологов, работающих в области высокоэнергетических материалов, является разработка мощных составов традиционных взрывчатых веществ, которые удивительно нечувствительны к высоким температурам, взрыву и ударным воздействиям. Последние два десятилетия они применяются для инициирования ядерных взрывчатых веществ. Эти бризантные взрывчатые вещества с низкой чувствительностью значительно улучшили безопасность и живучесть боеприпасов, вооружения и находящегося поблизости личного состава. Наиболее важным среди бризантных взрывчатых веществ с низкой чувствительностью является триаминотринитробензол (TATB), широко используемый в мире в современных ядерных боеголовках. Его отличают высокие термическая, физическая и ударная стабильность, которые превосходят аналогичные характеристики любого другого известного материала со сравнимыми энергетическими характеристиками.

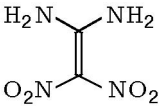
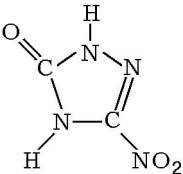
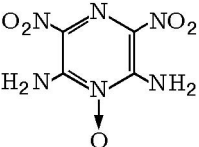
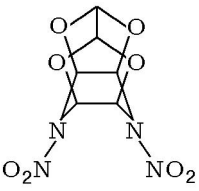
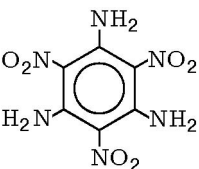
Впервые TATB был получен в 1888 г. [61]. Он может быть легко синтезирован из анилина и классифицируется как термостойкое взрывчатое вещество. Уникальная структура TATB подтверждает его свойства, в числе которых высокая плотность и экстремальная нечувствительность к удару и взрыву. Введение амино-

группы в эти молекулы добавляет достаточное количество энергии в кристаллическую решетку и увеличивает температуру плавления. Механизм начального разложения 1-амино-2,4,6-тринитробензола (MATB), 1,3-диамино-2,4,6-тринитробензола (DATB) и 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола (TATB) при температуре ниже 500 °С является очень сложным, так как группа —NH₂, находящаяся в кольце в ортоположении по отношению к группе —NO₂, при нагревании замыкается в цикл с образованием производных фуразана и фуросана. Установлено, что по чувствительности эти взрывчатые вещества находятся в следующем ряду: MATB > DATB > TATB. Десенсибилизирующее влияние группы —NH₂ связано с ее электронодонорными свойствами и/или способностью образовывать водородные связи. Соединение TATB широко используется в военном деле, что обусловлено его экстремально низкой чувствительностью к механическому воздействию. Недавно в Ливерморской национальной лаборатории им. Лоуренса (США) была показана возможность синтеза TATB из пикрамыда или 1,3,5-тринитробензола, что может значительно уменьшить стоимость TATB. Информация о процедуре синтеза представлена в трех патентах [62–64].

В Шведской исследовательской лаборатории недавно был разработан 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен (DADNE или FOX-7), который привлек значительное внимание благодаря тому, что его чувствительность может быть такой же низкой, как у TATB [65], а его взрывные характеристики сравнимы с таковыми для гексогена и октогена [66]. Авто-

Таблица 6

Характеристики эффективности перспективных
бризантных взрывчатых веществ с низкой чувствительностью

Название	Структура	M_w	КБ, %	ρ , г/см ³	ΔH_f , ккал/моль	T_m , °С	D , м/с	$p_{сж}$, ГПа	$h_{50\%}$, см	η , кг
FOX-7		148.079	-21.61	1.885	-32.0	254	9 090	36.6	126	36
NTO		130.1	-24.6	1.93	-28.0	270	8 564	31.2	93	36
LLM-105		216.1	-37	1.91	-3.1	354	8 560	35.0	117	36
TEX		262.1	-42.72	1.99	-106	299	8 560	31.4	> 177	36
TATB		258.2	-55.78	1.94	-33.4	330	8 108	31.1	> 177	36

Примечания. NTO=5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one; M_w — молекулярная масса, T_m — температура плавления, $p_{сж}$ — давление Чепмена — Жуге, η — порог чувствительности.

ры работы [67] указывают, что это соединение имеет точно такое же соотношение между элементами, как гексоген и октоген, которые являются одними из самых мощных (используемых в настоящее время) взрывчатых веществ и монотоплив. При полном разложении молекул каждого из названных веществ до CO, N₂ и H₂O образуется одно и то же (достаточно большое) число молей газообразных продуктов (0.0405) в расчете на грамм исходного вещества. Эта величина служит одной из ключевых взрывных характеристик любых взрывчатых веществ и топлив. Интересно отметить, что согласно работе [66] энергия активации DADNE ($E_a = 58$ ккал/моль

в температурном интервале 210 ÷ 250) выше, чем у гексогена ($E_a \approx 40$ ккал/моль) и октогена ($E_a \approx 35$ ккал/моль), что говорит в пользу того, что DADNE может использоваться в качестве нечувствительного взрывчатого вещества. FOX-7 — это термически стабильное нечувствительное бризантное взрывчатое вещество с эффективностью, близкой к эффективности гексогена. Чувствительность FOX-7 к таким физическим воздействиям, как удар, трение, нагрев и т. д., тщательно изучалась в работе [68]. Эти исследования подтверждают, что FOX-7 является основным кандидатом в энергетические наполнители для боеприпасов с низкой чувствительностью. FOX-7 впервые

был синтезирован в 1998 г. [69], с тех пор разработаны различные пути его синтеза. В настоящее время FOX-7 синтезируется в Швеции в масштабе опытного производства (в килограммовых количествах) компанией NEXPL0 Bofors.

В работе [70] из 2,6-диамино-3,5-динитропиразина было синтезировано другое бризантное взрывчатое вещество с низкой чувствительностью — 2,6-диамино-3,5-динитропиразин-1-оксид (LLM-105). LLM-105 впервые был синтезирован в Ливерморской национальной лаборатории им. Лоуренса (США) [71], он имеет высокую плотность ($\rho = 1.91 \text{ г/см}^3$), а также превосходные физические свойства, хорошие характеристики безопасности и, кроме того, с энергетической точки зрения на 20 % эффективнее, чем ТАТВ. Это соединение нечувствительно к искровому разряду и трению, а по чувствительности к удару ($h_{50} \% = 117 \text{ см}$) приближается к ТАТВ ($h_{50} \% > 177 \text{ см}$). Сочетание этих свойств делает LLM-105 привлекательным высокоэффективным бризантным взрывчатым веществом с низкой чувствительностью. Физико-химические свойства перспективных высокоэнергетических материалов представлены в табл. 6.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СЦЕНАРИЙ

Научно-исследовательские разработки в области технологии создания двухосновных топлив, удовлетворяющих различным баллистическим требованиям, достигли кульминации. Основной прорыв в технологии производства современных смесевых и модифицированных смесевых двухосновных топлив был осуществлен в середине 80-х годов XX века. Эти топлива обеспечивают широкий диапазон значений скорости горения (вплоть до 40 мм/с) и удельного импульса (вплоть до 260 с). В 90-х годах XX в. была разработана технология, позволяющая скреплять топливный заряд со стенками двигателя. В случае двигателей большого размера этот способ имеет преимущество по сравнению с вложенными зарядами благодаря оптимальному использованию пространства. После проведения пионерского исследования была разработана технология производства бездымных, высокоэнергетических топлив на основе нитраминов.

В стремлении соответствовать мирово-

му технологическому уровню был осуществлен синтез в лабораторном масштабе таких ключевых высокоэнергетических материалов, как GAP, ВАМО, ТМЕТН, HNF и CL-20. Освоена методика, позволяющая избежать опасностей, связанных с изготовлением нитроформа, а также разработан способ получения частиц HNF с морфологическими характеристиками, подходящими для изготовления топлив. Определены коммерчески жизнеспособные способы синтеза для производства BDNPF/A и ТМЕТН. Также исследовался другой перспективный окислитель — ADN. Установлены ключевые технологические моменты нитрования предшественника CL-20 без разрушения каркасной структуры. Выбран подходящий катализатор для получения GAP с необходимой молекулярной массой, и после проведения детального исследования оптимизированы основные параметры реакции. Окончательно установлена возможность создания топлив на основе GAP, HNF и ТМЕТН с удельным импульсом, превышающим 260 с. Иницированы работы по синтезу энергетических материалов с высоким содержанием азота.

Как только новые высокоэнергетические материалы станут доступными в частном секторе в килограммовых количествах, необходимо будет интенсифицировать проведение опытно-конструкторских работ по созданию полномасштабного производства таких составов. Это позволит Индии занять высокое место в области передовых технологий производства ракетных топлив. Необходимо разработать и изготовить полностью автоматизированный, дистанционно управляемый завод для производства твердых топлив с учетом аспектов, касающихся чувствительности новых материалов и составов. Одновременно необходимо продолжить исследовательскую работу по решению проблем, связанных с высокой чувствительностью таких высокоэнергетических материалов, как HNF, а также с их совместимостью в составе топлив. Необходимо установить и реализовать новые методики синтеза и технологии производства перспективных высокоэнергетических материалов и составов на их основе. Нужно исследовать также альтернативные пути синтеза для уменьшения стоимости производства. Необходимо организовать исследовательские программы по созданию таких сверхмощных энергетических материалов, как октанитрокубан. Молекулы этого типа мо-

гут привести к революции в науке и технологии высокоэнергетических материалов. Соединения, не содержащие кислород, но с большим содержанием азота, будут представлять огромный интерес с точки зрения применения в боеприпасах с низкой чувствительностью. Особого внимания требует проведение опытно-конструкторских работ по гидролизуемому бору, богатым горючим углеводородным топливам, а также жидким топливам для ГПВРД. Необходимо запланировать широкомасштабное проведение исследовательских программ в области гелеобразных и гибридных топлив.

Авторы благодарят директора Лаборатории исследований высокоэнергетических материалов за поддержку и побуждение к написанию этого обзора.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bottaro J. C.** Recent advances in explosives and solid propellants // *Chem. Ind.* 1996. P. 249–252.
2. **Sollott G. P., Alster J., Gilbert E. E., Slagg N.** Research towards novel energetic materials // *J. Energ. Mater.* 1986. V. 4. P. 5–28.
3. **Golfier M., Graindorge H., Longevialle Y., Mace H.** New energetic molecules and their applications in the energetic materials // *Proc. 29th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 1998.* P. 3/1–3/17.
4. **Borman S.** Advanced energetic materials emerge for military and space applications // *J. Chemical and Engineering News*, 17 Jan. 1994. P. 18–22.
5. **Agrawal J. P.** *Prog. Energy Combust. Sci.* 1998. V. 29, N 6. P. 1–30.
6. **Boggs T. L.** Combustion of AP and various inorganic additives // *J. Propulsion Power.* 1988. V. 4. P. 27–40.
7. **Bottaro J. C., Penwell P. E., Schmitt R. J.** 1,1,3,3-tetraoxo-1,2,3-triazapropane anion, a new oxy anion of nitrogen: The dinitramide anion and its salts // *J. Amer. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 9405–9410.
8. **Dendage P. S., Asthana S. N., Singh H.** Eco-friendly energetic oxidizer-hydrazinium nitroformate (HNF) and propellants based on HNF // *J. Indian Chem. Soc.* 2003. V. 80. P. 563–568.
9. **Frenkel M. B., Grant L. R., Flanagan J. E.** Historical development of glycidyl azide polymer // *J. Propulsion Power.* 1992. V. 18. P. 560–563.
10. **Kimura E., Oyumi Y.** Effects of polymerization ratio of BAMO/NMMO and catalyst on sensitivity and burning rate of HMX propellant // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* 1995. V. 20. P. 215–221.
11. **Simpson R. L., Urtiev P. A., Ornellas D. L., et al.** CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* 1997. V. 22. P. 249–255.
12. **Nielsen A. T.** Caged polynitramine compound. U.S. US 5693794 A 2 Dec. 1997, 6.
13. **Wardle R. B., Hinshaw J. C.** Multi step synthesis of polycyclic polyamides as precursors for polycyclic polynitramine oxidizers in propellants and explosives. Brit. U.K. Patent. Appl. GB 2333292 A1 21 Jul. 1999, 31.
14. **Latypov N. V., Wellmar U., Goede P., Bellamy A. J.** Synthesis and scale-up of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaaza isowurtzitane from 2,6,8,12-tetraacetyl-4,10-dibenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (HNIW, CL-20) // *J. Org. Process Res. Dev.* 2000. V. 4. P. 156–158.
15. **Hamilton R. S., Sanderson A. J., Wardle R. B., Warner K. F.** Studies of the synthesis and crystallization of CL-20 // *Proc. 31st Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2000.* P. 21/1–21/8.
16. **Geetha M., Nair U. R., Sarwade D. B., et al.** Thermal studies on CL-20: The most powerful high energy material // *J. Therm. Anal. Calorimetry.* 2003. V. 71. P. 913–922.
17. **Sikder A. K., Sikder N., Gandhe B. R., et al.** Hexanitrohexaazaisowurtzitane, or CL-20 in India: Synthesis and characterization // *Defence Sci. J.* 2002. V. 52. P. 135–146.
18. **Zhang M. X., Eaton P. E., Gilardi R.** Hepta-octanitrocubanes // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2000. V. 39. P. 401–404.
19. **Chavez D. E., Hiskey M. A.** 1,2,4,5-tetrazine based energetic materials // *J. Energ. Mater.* 1999. V. 17. P. 357–377.
20. **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.* 2000. V. 39. P. 1791–1793.
21. **Hiskey M. A., Chavez D. E., Naud D. L., et al.** Progress in high nitrogen chemistry in explosives, propellants and pyrotechnics // *Proc. 27th Intern. Pyrotechnic Seminar, Grand Junction, USA, 2000.* P. 3–14.
22. **Kerth J., Stefen L.** Synthesis and characterization of 3,3-azobis (6-amino-1,2,4,5-tetrazine) DAAT: a new promising nitrogen rich compound // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* 2002. V. 27. P. 111–118.
23. **Sivabalan R., Talawar M. B., Asthana S. N., et al.** Synthesis and characterization of high nitrogen content high energy materials // *Proc. 4th Intern. Symp. on High Energy Materials and Exhibits, November 17–19, Pune, India, 2003.* P. 184–191.
24. **Christe K. O., Wilson W. W., Sheehy J. A., Boatz J. A.** N_5^+ : A novel homoleptic polynitrogen ion as a high energy density material //

- Angew. Chem. Intern. Ed. 1999. V. 38, N 13/14. P. 2004–2009.
25. **Bartlett R. J.** Exploding the mysteries of nitrogen // Chem. Ind. 2000. V. 4. P. 140–143.
 26. **Asthana S. N., Mukundan T.** Energetic binder systems for advanced propellants // Chapter in: Advances in Solid Propellant Technology. Tata McGraw Hill, India, 2002. P. 61–86.
 27. **Nazare A. N., Asthana S. N., Singh H.** Glycidyl azide polymer (GAP) — an energetic component of advanced solid rocket propellants — A Review // J. Energ. Mater. 1992. V. 10. P. 43–63.
 28. **Arber A., Bagg G., Colcough E., et al.** Novel energetic polymers prepared using dinitrogen pentoxide chemistry // Proc. 21st Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 1990. P. 3/1–3/11.
 29. **Nair J. K., Satpute R. S., Mukunden T., et al.** Synthesis and characterization of bis-azido methyl oxetane (BAMO), its precursors, polymer and copolymer with THF // Defence Sci. J. 2002. V. 52. P. 147–156.
 30. **Chen J. K., Brill T. B.** Thermal decomposition of energetic materials 54, Kinetics and near surface products of azide polymers AMMO, BAMO and GAP in simulated combustion // Combust. Flame. 1991. V. 87. P. 157–168.
 31. **Cheun Y. G., Kim J. S., Joe B. W.** A studies on cationic polymerization of energetic oxetane derivatives // Proc. 25th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 1994. P. 71/1–71/9.
 32. **Eart R. A., Elmslie J. S.** Preparation of hydroxy terminated poly 3,3-bis-azido methyl oxetanes. US Patent, 4, 405, 762, 1983.
 33. **Qijiang Gu, Mingzhu Ma.** Synthesis of the PBAMO for gun propellant and double base propellants // Proc. 3rd Intern. Symp. on Pyrotechnics and Explosives, Beijing (China), 1995. P. 135–138.
 34. **Earl R. A., Douglas R.** Synthesis of energetic prepolymers. US ONR Report. ADA 13770. 1985.
 35. **Sanghavi R. R., Asthana S. N., Singh H.** Thermoplastic elastomers (TPEs) as binders for futuristic propellants and explosives: A review // J. Polymer Mater. 2000. V. 17. P. 221–232.
 36. **Kimura E., Oyumi Y.** Effect of copolymerization of BAMO/NMMO and catalyst on sensitivity and burning rate of HMX propellant // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1995. V. 20. P. 215–221.
 37. **Hsieh W.-H., Peretz A., Huang I.-Te, Kuo K. K.** Combustion behavior of boron based BAMO/NMMO fuel rich solid propellants // J. Propulsion. 1991. V. 7, N 4. P. 497–504.
 38. **Stogkovic B., Stojanovic N.** Synthesis of nitroacetal plasticizers // Nancno-Tech. Pvegl. 1990. V. 40. P. 41–46.
 39. **Shipp K. G., Hill M. E.** Acetal preparation in sulfuric acid // J. Org. Chem. 1966. V. 31. P. 853–859.
 40. **Manke K., Brehler K., Jutta B.-P.** New chemically bonded ferrocenes for burn rate modification of composite rocket and gas generation propellants // Proc. 26th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 1995. P. 53-1 ff.
 41. **Raunal S., Doriath G.** New functional prepolymers for high burning rates solid propellants // AIAA/ASME/SAE/ASEE 22nd Joint Propulsion Conf., June 16–18, 1986. AIAA Paper N 86-1594. P. 1–9.
 42. **Golfier M., Graindorge H., Longivialle Y., Mace H.** New energetic molecules and their applications as the energetic materials // Proc. 29th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, June 30—July 3 1998. P. 3/1–3/17.
 43. **Gore G. M., Bhatewara R. G., Tipare K. R., et al.** Studies on TMETN: TEGDN plasticizer system and propellants based on them // Proc. 4th Intern. High Energy Materials Conference and Exhibit — High Energy Materials: Emerging Trends (HEMCE-2003). P. 266–275.
 44. **Huang G., Tang S., Ding H.** Recent advances in the research of ferrocene derivatives as burning rate catalysts // J. Propulsion Technol. 1989. V. 46. P. 50–75.
 45. **Fonblanc G., Herran B.** The maturity of butacene based composite propellants // Proc. Joint Propulsion Conf. 1994. AIAA Paper N 94-3194.
 46. **Bohneim-Maus J.** Structural influences of ferrocenes on burn rate modification of composite rocket propellant // Proc. 23th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 1993. V. 26.
 47. **Gore G. M., Tipare K. R., Divekar C. N., et al.** Studies on effect of incorporation of BDNPF/A on burning rates of RDX/AP/Al filled CMDB propellants // J. Energ. Mater. 2002. V. 20. P. 255–278.
 48. **Mueller D.** New gun propellant with CL-20 // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1999. V. 24. P. 176–181.
 49. **Eiselle S., Menke K.** About the burning behavior and other properties of smoke reduced composite propellants based on AP/CL-20/GAP // Proc. 32nd Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2001. P. 149/1–149/18.
 50. **Tarver C. M., Simpson R. L., Urtiew P. A.** Shock initiation of an CL-20-Estane formulation // AIP Conf. Proc.; V. 370 (Pt 2, Shock Compression of Condensed Matter, 1995). 1996. P. 891–894.
 51. **Tian Y., Xu R., Zhou Y., Nie F.** Study on formulation of CL-20 // Proc. 4th Intern. Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Shaoxing, China, 43–47 Oct. 2001. P. 25–28.
 52. **Dendage P. S., Sarwade D. B., Asthana S. N., Singh H.** Hydrazinium nitroformate (HNF) and HNF based propellants: A Review // J. Energ. Mater. 2001. V. 19. P. 41–78.

53. **Singh G., Kapoor I. P., Tiwari S. K., Felix P. S.** Studies on energetic compounds: Part 16. Chemistry and decomposition mechanisms of 5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one (NTO) // *J. Hazard. Mater.* 2001. V. 81, N 1–2. P. 67–82.
54. **Cho S. G., Park B. S., Cho J. R.** Theoretical studies on the structure of 1,2,4,5-tetranitroimidazole // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* 1999. V. 24. P. 343–348.
55. **Bracuti A. J.** Crystal structure of 2,4-dinitroimidazole (2,4DNI) // *J. Chem. Crystallogr.* 1995. V. 25. P. 625–627.
56. **Cho S. G., Cheun Y. G., Park B. S.** Computational study of imidazole, 4-nitroimidazole, 5-nitroimidazole and 4,5-dinitroimidazole // *J. Mol. Struct.: Theochem.* 1998. V. 432. P. 41–53.
57. **Coburn M. D.** Ammonium-2,4,5-trinitroimidazole. U.S. Patent, 4028154, June 7. 1977.
58. **Cromer D. T., Storm C. B.** Structure of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole dehydrate // *Acta Crystallogr.* 1990. V. C46. P. 1957–1958.
59. **Cromer D. T., Storm C. B.** Structure of the diammonium salt of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole, C₆N₈O₈.2NH₄ // *Ibid.* P. 1959–1960.
60. **Doherty R. M., Simpson R. L.** A comparative evaluation of several insensitive high explosives // *Proc. 28th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 1996.* P. 32/1–32/23.
61. **Jackson C. L., Wing J. F.** LIX on tribromotrinitrobenzol // *Amer. Chem. J.* 1888. V. 10. P. 283–287.
62. **Mitchell A. R., Pagoria P. F., Schmidt R. D.** Vicarious nucleophilic substitution to prepare 1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzene or 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene. U.S. 5,569,783, Oct. 29, 1996.
63. **Mitchell A. R., Pagoria P. F., Schmidt R. D.** Amination of electrophilic aromatic compounds by vicarious nucleophilic substitution. U.S. 6,069,277, May 30, 2000.
64. **Mitchell A. R., Pagoria P. F., Schmidt R. D.** Vicarious nucleophilic substitution using 4-amino-1,2,4-triazole, hydroxylamine or o-alkylhydroxylamine to prepare 1,3-diamino-2,4,6-trinitrobenzene or 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene. U.S. 5,633,406, May 27, 1997.
65. **Sorescu D. C., Boatz J. A., Thompson D. L.** Classical and quantum-mechanical studies of crystalline FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroethylene) // *J. Phys. Chem. A.* 2001. V. 105, N 20. P. 5010–5021.
66. **Ostmark H., Langlet A., Bergman H., et al.** FOX-7 — A new explosive with low sensitivity and high performance // *Proc. 11th Intern. Detonation Symp., Colorado, USA, 1998.* P. 807.
67. **Politzer P., Concha M. C., Grice M. E., et al.** Computational investigation of the structure and relative stabilities of amino/nitro derivatives of ethylene // *J. Mol. Struct.: Theochem.* 1998. V. 452, N 1–3. P. 75–83.
68. **Ostmark H., Bergman H., Bemm U., et al.** 2,2-Dinitro-ethene-1,1-diamine (FOX-7) — Properties, analysis and scale up // *Proc. 32nd Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, July 4 — July 7, 2001.* V. 26.
69. **Latypove N. V., Bergman J., Langlet A., et al.** Synthesis and reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene // *Tetrahedron.* 1998. V. 54. P. 11525–11536.
70. **Pagoria P. F., Mitchell A. R., Schmidt R. D., Fried L. E.** Synthesis and scale-up of new explosives // *Munitions Technology Development Programm, FY 1999 Report, II-5.* 1999.
71. **Tran D., Pagoria P. F., Hoffman D. M., et al.** Characterization of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) as an insensitive high explosive material // *Proc. 33rd Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, June 25 — June 28, 2002.* P. 45/1–45/16.

Поступила в редакцию 20/II 2006 г.