

УДК 544.32.2+662.662.611

РАСЧЕТ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ И ДЕТОНАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ АЗИДОАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *s*-ТРИАЗИНА

А. О. Петров¹, С. В. Карпов¹, А. В. Даровских¹, А. С. Джалмуханова¹,
Т. А. Пугачева¹, В. А. Гаранин¹, Д. Б. Лемперт¹, Л. С. Яновский^{1,2,3},
Г. В. Малков¹, Э. Р. Бадамшина¹

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142342 Черноголовка, petrov_ao@icp.ac.ru

² Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 125993 Москва

³ Национальный исследовательский университет «МЭИ», 11250 Москва

Исследованы свойства азидоацетиленовых производных *s*-триазина, содержащих в своем составе различные комбинации пропинолкси-, пропиниламино-, метилпропиламино- и азидогрупп, определены их энтальпии образования в конденсированной фазе, плотность и чувствительность к удару и трению. Основываясь на этих данных, рассчитаны энергетические параметры процессов детонации, горения и адиабатического превращения как индивидуальных соединений, так и их композиций со связующим изопреновым каучуком СКИ-3. Проведенный комплекс экспериментальных и теоретических исследований позволил сделать вывод о высокой теплотворной способности как индивидуальных изученных соединений, так и композиций на их основе.

Ключевые слова: азидоацетиленовые производные *s*-триазина, энергетические конденсированные материалы, детонация, горение, адиабатическое превращение.

DOI 10.15372/FGV2022.9234

ВВЕДЕНИЕ

В качестве новых перспективных энергетических конденсированных материалов (ЭКМ) особый интерес представляют соединения на основе азотсодержащих гетероциклов [1–7]. Как правило, гетероциклические соединения, такие как триазин, тетразин, триазол, тетразол [8–10], обладают высокой энтальпией образования. Кроме того, их относят к классу так называемых экологичных ЭКМ [11], поскольку в результате их термических превращений выделяется большое количество молекулярного азота, безопасного для окружающей среды.

s-Триазин, содержащий в своем составе 52 % азота, является перспективным с точки зрения его применения в качестве строительного блока для создания новых высокоэнергетических азотсодержащих соединений. Одним из

наиболее энергонасыщенных соединений на его основе следует выделить 2,4,6-триазидо-1,3,5-триазин (ТАТ) [12], который обладает энтальпией образования в твердой фазе $\Delta H_{f,solid}^0 = 5162$ кДж/кг [13].

В настоящей работе мы не рассматриваем ТАТ как компонент твердых топлив для газогенераторов по причине его чрезвычайно высокой чувствительности к механическим воздействиям. Мы рассматриваем в качестве компонентов ЭКМ менее чувствительные производные *s*-триазина, содержащие в своем составе как взрывоопасные азидогруппы [14], так и характеризующиеся высокой теплотой сгорания пропинолкси-, пропиниламино- и метилпропиламиногруппы [15].

Ранее были синтезированы азидопропилоксипроизводные: 2,4-диазида-6-(проп-2-ин-1-илокси)-1,3,5-триазин (ДАПОТ) [16], 2-азидо-4,6-бис(проп-2-ин-1-илокси)-1,3,5-триазин (АБПОТ) [17], азидопропиламинопроизводные: 4,6-диазида-N-(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2-амин (ДАПАТ) [18], 6-азидо-N²,N⁴-бис(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин (АБПАТ) [18] и их N-метилированные аналоги: 4,6-диазида-N-метил-N-(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (договор № 075-15-2020-803).

© Петров А. О., Карпов С. В., Даровских А. В., Джалмуханова А. С., Пугачева Т. А., Гаранин В. А., Лемперт Д. Б., Яновский Л. С., Малков Г. В., Бадамшина Э. Р., 2023.

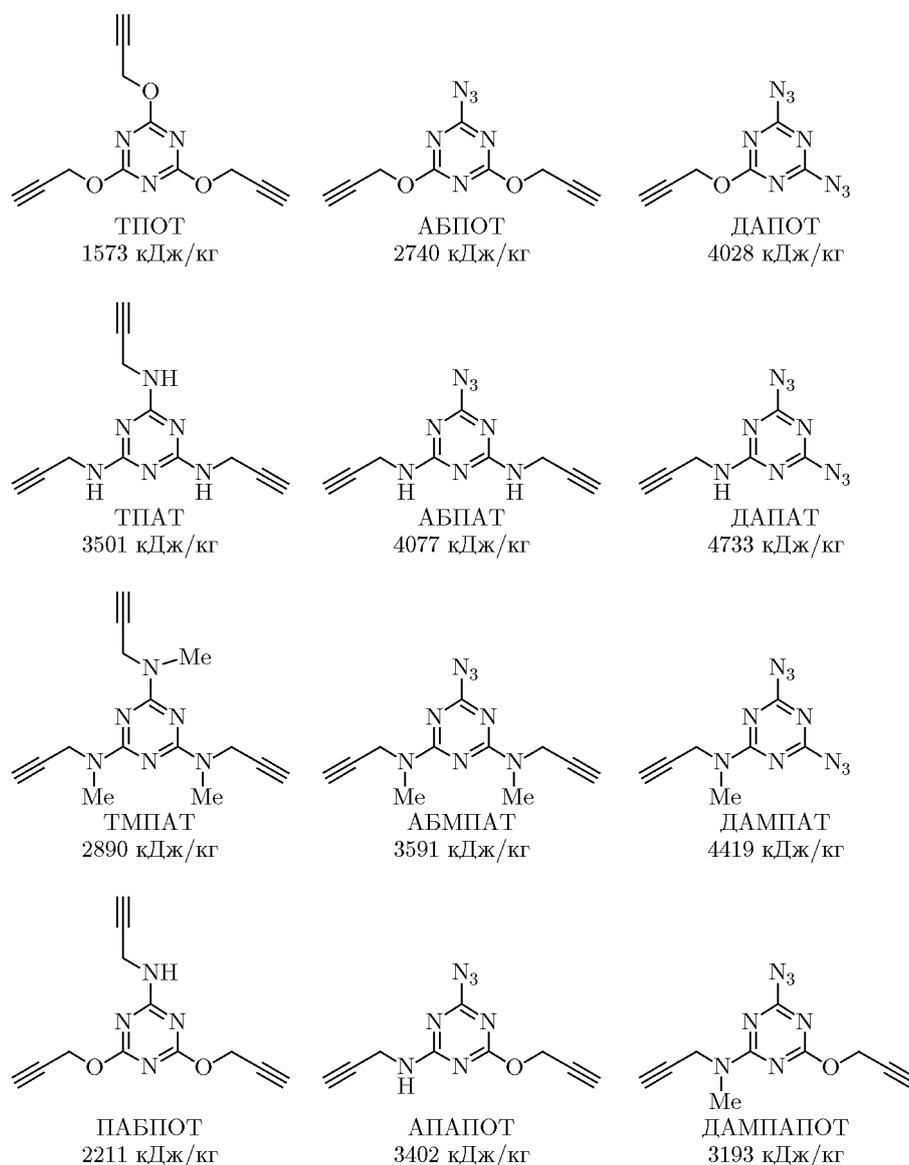


Рис. 1. Азидацетиленовые производные *s*-триазина и расчетные значения их энтальпии образования в газовой фазе

триазин-2-амин (ДАМПАТ), 6-азидо- N^2, N^4 -диметил- N^2, N^4 -бис(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин (АБМПАТ) [18] (рис. 1). Кроме того, в качестве перспективных энергоемких соединений следует рассматривать 2,4,6-трис(проп-2-ин-1-илокси)-1,3,5-триазин (ТПОТ) [19], N^2, N^4, N^6 -трис(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамин (ТПАТ) [20], N^2, N^4, N^6 -триметил- N^2, N^4, N^6 -трис(проп-2-ин-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамин (ТМПАТ) [20], а также несимметричные пропиновые производные *s*-триазина: 4-азидо-*N*-(проп-2-ин-1-ил)-6-(проп-2-ин-1-илокси)-1,3,5-триазин-

2-амин (АПАПОТ) [19], 4-азидо-*N*-метил-*N*-(проп-2-ин-1-ил)-6-(проп-2-ин-1-илокси)-1,3,5-триазин-2-амин (АМПАПОТ), *N*-(проп-2-ин-1-ил)-4,6-бис(проп-2-ин-1-илокси)-1,3,5-триазин-2-амин (ПАБПОТ) [19].

В работе [21] было показано, что все вышеперечисленные соединения характеризуются высокой энтальпией образования в газовой фазе $\Delta H_{f, gas}^0$ (см. рис. 1). Высокое содержание азота, который потенциально будет выделяться при разложении исследуемых соединений, и высокая энтальпия образования позволяют ожидать, что данные производные *s*-триазина

могут представлять интерес в качестве компонентов ЭКМ.

Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое исследование свойств азидацетиленовых производных *s*-триамина и формальная оценка детонационных параметров, горения и адиабатического превращения этих соединений и композиций на их основе (в составах модельных твердых топлив для газогенераторов).

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Плотность исследуемых соединений определяли с помощью гелиевого пикнометра Anton Paar Ultraruc 5000 в мезоячейке объемом 1.8 см³ при 20 °С. Для каждого исследуемого соединения проводили серию измерений плотности до тех пор, пока разница между результатами трех последних измерений не превышала 0.15 %. Погрешность измерения плотности составляла 0.0013 ÷ 0.0022 г/см³.

Теоретическое значение кристаллической плотности рассчитывали по формуле [22]

$$\rho_{calc} = \alpha(M/V_{m(0.001)}) + \beta(\nu\sigma_{total}^2) + \gamma, \quad (1)$$

где M — молекулярная масса, г/моль; $V_{m(0.001)}$ — молекулярный объем изолированной молекулы в газовой фазе, см³/моль, определенный при показателе плотности пространства 0.001 электрон/бор³; ν — параметр, характеризующий баланс между положительным и отрицательным потенциалами на молекулярной поверхности; σ_{total}^2 — общий потенциал молекулярной поверхности, (ккал/моль)²; $\alpha = 0.9183$, $\beta = 0.0028$, $\gamma = 0.0443$ — эмпирические множители [22].

Оптимизацию геометрии молекул проводили с использованием функционала ВЗРW9 и базиса 6-31G(d,p) в программном пакете Gaussian 09. Значения $V_{m(0.001)}$, ν и σ_{total}^2 определены по результатам количественного анализа молекулярной поверхности электростатического потенциала с использованием программы Multiwfn [23–25].

Определение нижнего предела чувствительности к удару и трению (FS) проводилось на копре К-44-II с грузом массой 10 кг (ТПОТ, ТПАТ, АБПОТ и АБПАТ) и массой 2 кг (ДАПОТ и ДАПАТ) по ГОСТ 4545-88 и на копре К-44-III по ГОСТ Р 50835-95.

Для оценки чувствительности к удару исследуемых соединений и анализа полученных

результатов принята характеристика нижнего предела чувствительности к удару E_0 , предложенная в работе [26]. Значение E_0 рассчитывали по формуле

$$E_0 = h_0mg, \quad (2)$$

где E_0 , h_0 — максимальная энергия удара и максимальная высота падения груза на навеску исследуемого вещества, при которых отсутствует взрыв, Дж; m — масса падающего груза, кг; $g = 10$ м/с² — ускорение свободного падения.

Энтальпию образования исследуемых соединений в конденсированной фазе оценивали по корреляционному уравнению [27]

$$\Delta H_{f,solid}^0 = \Delta H_{f,gas}^0 - 0.188T_m, \quad (3)$$

где $\Delta H_{f,gas}^0$ — расчетное значение энтальпии образования в газовой фазе [20], кДж/моль; T_m — температура плавления, К.

Уравнения взрывного превращения исследуемых соединений составляли в соответствии с принципом Бринкли — Вильсона [28]. Детонационные параметры определяли при следующих допущениях: теплоту взрыва рассчитывали исходя из уравнения Гесса с учетом теплот образования продуктов взрыва (воду считали в газообразном состоянии), использовали описанные в работе [29] значения теплоемкостей продуктов взрыва, предложенные Г. Кастом. Скорость детонации и давление в точке Чепмена — Жуге рассчитывали по методикам, разработанным В. И. Пепекиным [30], Г. А. Авакьяном [31] и М. Дж. Камлетом [32].

Параметры процесса адиабатического превращения как индивидуальных соединений, так и их композиций со связующим СКИ-3 рассчитывали с использованием программы TERRA [33].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Физико-химические свойства азидацетиленовых производных *s*-триамина

Экспериментальные (ρ_{exp}) и расчетные (ρ_{calc}) значения плотности исследуемых азидацетиленовых производных *s*-триамина приведены в табл. 1. Видно, что значения ρ_{exp} азидопропилинокси- (ТПОТ, АБПОТ, ДАПОТ) и азидопропилиламинопроизводных (ТПАТ,

Таблица 1

Физико-химические и энергетические характеристики азидоацетиленовых производных *s*-триазина

Образец	КБ, %	T_m , К	$\Delta H_{f, solid}^0$, кДж/кг	ρ_{exp} , г/см ³	ρ_{calc} , г/см ³	E_0 , Дж	FS, МПа
ТАТ	-47	366	5 162	1.720	1.677	0.7	—
ТПОТ	-168	352	1 301	1.345	1.445	>50	>1 000
АБПОТ	-132	314	2 483	1.343	1.502	10	600
ДАПОТ	-92	329	3 743	1.357	1.565	2	200
ТПАТ	-200	391	3 195	1.356	1.328	>50	>1 000
АБПАТ	-147	424	3 727	1.359	1.432	15	500
ДАПАТ	-104	441	4 349	1.473	1.541	3	160
ТМПАТ	-221	372	2 642	—	1.270	—	—
АБМПАТ	-175	353	3 332	—	1.365	—	—
ДАМПАТ	-106	373	4 114	—	1.486	—	—
АПАПОТ	-143	405	3 069	—	1.476	—	—
АМПАПОТ	-155	335	2 934	—	1.427	—	—
ПАБПОТ	-179	443	1 867	—	1.418	—	—
Тротил	-74	354	-278	1.653	—	≥50	441 ÷ 490
Гексоген	-22	478	356	1.806	—	7	274 ÷ 294
Октоген	-22	552	250	1.902	—	5 ÷ 7	196

АБПАТ, ДАПАТ) *s*-триазина лежат в диапазоне 1.343 ÷ 1.473 г/см³, что значительно ниже по сравнению с плотностью широко используемых энергетических материалов: гексоген (1.806 г/см³), октоген (1.902 г/см³) и тротил (1.653 г/см³) [34].

Для азидометилпропиламинных (ТМПАТ, АБМПАТ, ДАМПАТ) и несимметричных трисацетиленовых (АПАПОТ, АМПАПОТ, ПАБПОТ) производных *s*-триазина значения плотности, оцененные с использованием квантово-химических расчетов, лежат в диапазоне 1.279 ÷ 1.515 г/см³.

На основании сопоставления экспериментальных и расчетных значений плотности для азидопропилокси- и азидопропиламинопроизводных *s*-триазина можно сделать вывод о том, что теоретические значения завышены на 0.05 ÷ 0.15 г/см³.

Одной из ключевых характеристик высокоэнергетических соединений, во многом обуславливающей возможность их использования в качестве компонентов ЭКМ, является чувствительность к механическим воздействиям. Значения чувствительности к удару и трению

исследуемых соединений и штатных взрывчатых веществ (тротил, гексоген, октоген) приведены в табл. 1: для штатных ВВ — на основе данных ГосНИИ «Кристалл» [26], для ТАТ — на основе данных [35]. Из результатов, представленных в табл. 1, видно, что все исследуемые соединения менее чувствительны, чем ТАТ. С увеличением содержания азидогрупп в составе исследуемых соединений чувствительность резко возрастает: экспериментально установлено, что трисацетиленовые соединения ТПАТ и ТПОТ нечувствительны к механическим воздействиям. Моноазидные производные АБПОТ и АБПАТ менее чувствительны к удару и трению по сравнению с октогеном и гексогеном. Диазидные соединения ДАПАТ и ДАПОТ более чувствительны к удару по сравнению с октогеном и гексогеном. ДАПАТ более чувствителен к трению по сравнению с октогеном и гексогеном, а чувствительность ДАПОТ к трению сопоставима со значениями чувствительности октогена.

На основании наблюдаемой тенденции, а также близости составов и структур исследуемых производных *s*-триазина можно предполо-

жить, что не содержащие азидогрупп ТМПАТ и ПАБПОТ по чувствительности к механическим воздействиям будут близки к ТПАТ и ТПОТ ($E_0 > 50$ Дж и $FS > 1000$ МПа); содержащие одну азидогруппу АБМПАТ, АПАПОТ, АМПАПОТ близки к АБПАТ и АБПОТ ($E_0 < 10$ Дж и $FS < 600$ МПа), а содержащий две азидогруппы ДАМПАТ близок к ДАПАТ и ДАПОТ ($E_0 < 5$ Дж и $FS < 200$ МПа).

Как было отмечено выше, в работе [21] расчет энтальпии образования $\Delta H_{f,gas}^0$ азидоацетиленовых производных *s*-триамина проводился для газовой фазы. Однако для определения перспектив использования исследуемых соединений в качестве компонентов ЭКМ необходимо знать энтальпию образования в конденсированной фазе.

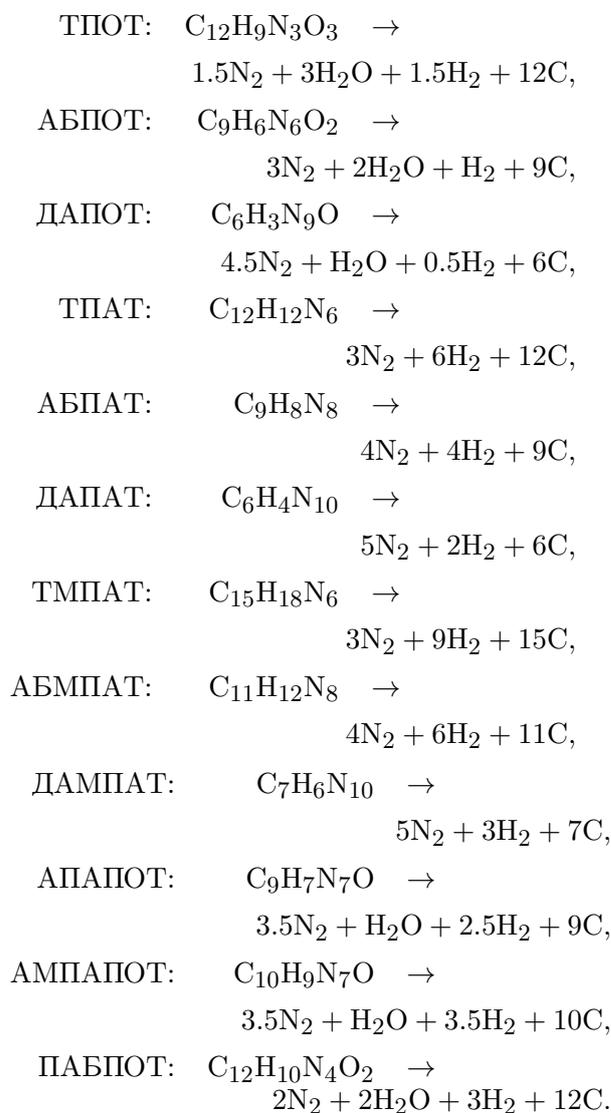
Величину $\Delta H_{f,solid}^0$ оценивали по полуэмпирическому выражению (3), второе слагаемое в котором ($0.188T_m$) — поправка на теплоту сублимации. Правомерность такого использования выражения (3) подтверждается тем, что полученное значение обсуждаемой величины для ТАТ 5 156 кДж/кг мало отличается от экспериментального 5 162 кДж/кг [13].

Расчитанные таким образом значения $\Delta H_{f,solid}^0$ исследуемых соединений лежат в диапазоне 1 300 ÷ 4 350 кДж/кг (см. табл. 1), что существенно выше, чем у тротила, гексогена и октогена. Тем не менее, низкие значения кислородного баланса КБ (от -98 до -217 %) накладывают серьезные ограничения на их возможное применение в качестве компонентов твердых топлив [36].

2.2. Расчет детонационных характеристик азидоацетиленовых производных *s*-триамина

Многие из рассматриваемых производных *s*-триамина не содержат кислорода, в связи с этим их нужно относить к классу бескислородных взрывчатых веществ (ВВ). В работе [37] сообщается, что основное тепловыделение соединений этого класса реализуется не за счет реакций окисления углерода и водорода кислородом, как в обычных ВВ типа тротил или гексоген, а за счет высокой положительной энтальпии образования самого ВВ.

Формальную оценку детонационных параметров исследуемых соединений проводили исходя из следующих уравнений взрывного преобразования:



На основании данных об элементном составе, $\Delta H_{f,solid}^0$ и плотности (ρ_{exp} для ТПОТ, АБПОТ, ДАПОТ, ТПАТ, АБПАТ, ДАПАТ и ρ_{calc} для остальных производных) исследуемых соединений с использованием методик Пепкина [30], Авакяна [31] и Камлета [32] были рассчитаны скорость детонации D и давление детонации в точке Чепмена — Жуге p_{CJ} , значения которых приведены в табл. 2. Выбор этих подходов обусловлен хорошим соответствием рассчитанных с их использованием детонационных характеристик энергоемких соединений различного строения с экспериментальными данными [30, 38].

Анализ расчетных детонационных характеристик исследуемых соединений показал, что с увеличением количества азидогрупп в их составе наблюдается повышение теплоты взры-

Таблица 2
Расчетные детонационные параметры азидоацетиленовых производных *s*-триамина

Образец	Q , кДж/кг	D , км/с			$p_{сж}$, ГПа	
		[30]	[31]	[32]	[30]	[32]
ТПОТ	3 064	5.63	4.82	4.57	11.23	7.65
АБПОТ	3 725	6.12	5.24	5.20	13.69	9.86
ДАПОТ	4 401	6.75	5.87	5.86	16.98	12.64
ТПАТ	3 195	5.93	4.22	5.13	12.81	9.69
АБПАТ	3 727	6.33	4.97	5.63	14.85	11.67
ДАПАТ	4 349	7.15	6.13	6.41	20.29	16.01
ТМПАТ	2 642	5.62	3.41	4.73	10.78	7.83
АБМПАТ	3 332	6.19	4.57	5.52	14.19	11.26
ДАМПАТ	4 114	7.05	5.92	6.39	19.87	16.02
АПАПОТ	3 693	6.51	5.46	5.73	16.79	12.81
АМПАПОТ	3 522	6.32	5.13	5.58	15.36	11.88
ПАБПОТ	3 047	5.84	4.81	4.91	12.71	9.15

ва, скорости и давления детонации, а введение в структуру метильной группы приводит к снижению этих параметров. На основании полученных результатов можно предположить, что наибольшим потенциалом с точки зрения использования ВВ обладают диазидо-производные *s*-триамина (ДАПОТ, ДАПАТ и ДАМПАТ). Однако полученные значения все же слишком малы по сравнению с широко используемыми ВВ, в связи с чем в индивидуальном виде рассматриваемые соединения в качестве ВВ малоинтересны.

Следует отметить, что рассчитанные скорости детонации и детонационные давления представляют собой только формальную оценку, в действительности изучаемые производные *s*-триамина могут оказаться неспособными поддерживать самораспространяющуюся детонацию, т. е. не будут являться ВВ.

2.3. Расчет термодимических параметров горения и адиабатического превращения азидоацетиленовых производных *s*-триамина

Ранее было показано [5], что энергетическая эффективность твердых топлив в газогенераторах приблизительно пропорциональна значению низшей теплоты сгорания топлива в воздухе. Для индивидуальных соединений, служащих компонентами топлив такого типа,

Таблица 3

Расчетные термодимические характеристики горения и адиабатического превращения азидоацетиленовых производных *s*-триамина

Образец	T_{ad} , К	Q_{comb}^p	
		МДж/кг	МДж/л
ТПОТ	1 717	25.24	33.95
АБПОТ	2 190	21.06	28.28
ДАПОТ	2 540	16.31	22.13
ТПАТ	1 780	28.95	39.26
АБПАТ	2 150	23.53	31.39
ДАПАТ	2 505	17.54	25.84
ТМПАТ	1 515	31.30	39.75
АБМПАТ	1 875	25.95	35.41
ДАМПАТ	2 400	19.27	28.64
АПАПОТ	2 155	22.26	32.86
АМПАПОТ	2 012	23.64	33.73
ПАБПОТ	1 715	26.49	37.57

были рассчитаны адиабатическая температура T_{ad} при давлении $p = 5$ МПа, низшая удельная и низшая объемная теплота сгорания Q_{comb}^p (табл. 3).

Из результатов табл. 3 видно, что величина Q_{comb}^p линейно растет с увеличением количества пропинильных групп в соответствующих рядах производных *s*-триазина. В свою очередь, значение T_{ad} при переходе от диазидосодержащих производных *s*-триазина к триспропинильным снижается. Это связано с тем, что пропинильная группа характеризуется повышенной теплотворной способностью, и, соответственно, основным эффектом от ее введения существенно сказывается на Q_{comb}^p , тогда как азидогруппа, являющаяся в большей степени эксплозифорной, вносит значительный вклад именно в температуру адиабатического превращения T_{ad} .

Следует обратить внимание на то, что наибольшими значениями T_{ad} характеризуются азидопропинилоксипроизводные *s*-триазина, при этом с точки зрения теплотворной способности наибольший эффект проявляется в случае метилпропиниламинопроизводных. Так, значение $T_{ad} = 2540$ К достигается в случае ДАПОТ, а максимальное значение $Q_{comb}^p = 31.30$ МДж/кг характерно для ТМПАТ.

Можно заключить, что все исследуемые производные *s*-триазина обладают достаточно высокими значениями параметров горения и адиабатического превращения, и следует ожидать, что композиции на их основе будут характеризоваться достаточно высокой теплотворной способностью одновременно с весьма высокой температурой адиабатического превращения.

Для подтверждения этого предположения проведен расчет значений низшей теплоты сгорания Q_{comb}^p модельных составов твердого топлива на основе азидоацетиленовых производных *s*-триазина и изопренового каучука СКИ-3 в таком соотношении, чтобы температура адиабатического превращения при давлении $p = 5$ МПа без участия внешнего воздуха составляла 1500 К [4] (табл. 4). Величина объемной теплоты сгорания Q_{comb}^p именно такой композиции характеризует эффективность модельного твердого топлива [4, 5].

Из приведенных данных видно, что с ростом количества пропинильных групп в составе соответствующего производного *s*-триазина увеличивается его доля в смеси, необходимая для обеспечения требуемой температуры адиабатического превращения, и значительно возрастает теплотворная способность композиции.

Таблица 4

Расчетные удельные и объемные низшие теплоты сгорания смесей веществ с СКИ-3 при соотношении компонентов, обеспечивающем $T_{ad} = 1500$ К

Образец	Содержание энергетического соединения, %	Q_{comb}^p	
		МДж/кг	МДж/л
ТПОТ	88.0	27.29	34.77
АБПОТ	74.0	26.58	31.89
ДАПОТ	64.4	25.80	29.83
ТПАТ	84.5	31.03	39.17
АБПАТ	73.3	28.54	34.40
ДАПАТ	63.08	26.53	32.07
ТМПАТ	99.0	31.45	39.79
АБМПАТ	80.9	29.06	36.32
ДАМПАТ	67.2	26.86	33.19
АПАПОТ	74.0	27.48	35.04
АМПАПОТ	77.3	27.88	35.36
ПАБПОТ	88.2	28.31	37.10

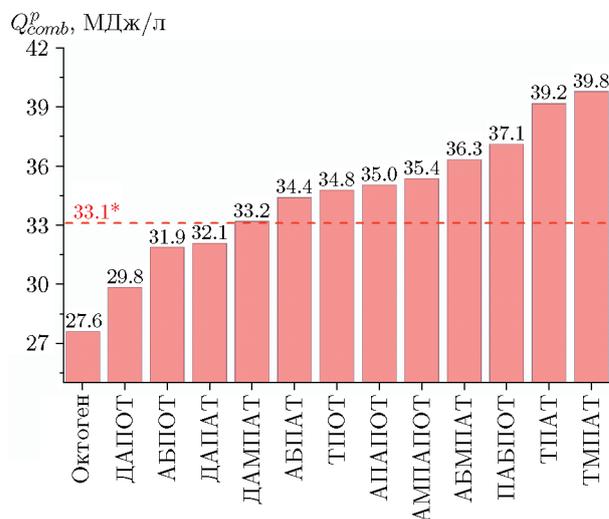


Рис. 2. Объемная низшая теплота сгорания модельных композиций на основе азидоацетиленовых производных *s*-триазина и СКИ-3 при $T_{ad} = 1500$ К и $p = 5$ МПа:

значение, обозначенное звездочкой, соответствует уровню тепловыделения модельного топлива на основе 7Н-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-б:3',4'-d:3'',4''-f]-азепин-7-амин-1-оксида

Если композиции на основе азидопропинилоксипроизводных *s*-триазина характеризуются значениями Q_{comb}^p , близкими к рассчитанным для состава, содержащего октоген ($Q_{comb}^p = 27.6$ МДж/л), то

рецептуры с пропиламимино- и метилпропиламиминопроизводными по значению Q_{comb}^p превосходят состав на основе перспективного 7Н-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-б:3',4'-д:3'',4''-ф]-азепин-7-амин-1-оксида, обладающего высокой расчетной теплотворной способностью ($Q_{comb}^p = 33.10$ МДж/л [39]). При этом значение Q_{comb}^p композиции в случае использования ТПАТ выше на 18 %, а в случае ТМПАТ выше на 20 %, чем у топливной смеси каучука СКИ-3 с 7Н-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-б:3',4'-д:3'',4''-ф]-азепин-7-амин-1-оксидом (рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование физико-химических свойств двенадцати высокоэнтальпийных производных *s*-триазина, содержащих в своем составе различные комбинации азидо-, пропилокси-, пропиламино- и метилпропиламиногрупп. Полученные значения энтальпии образования в конденсированной фазе для обсуждаемых соединений ($1300 \div 4350$ кДж/кг) и плотности ($1.279 \div 1.515$ г/см³) были использованы для расчета параметров детонации, горения и адиабатического превращения.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что диазидопроизводные *s*-триазина характеризуются наибольшими значениями теплоты взрыва, скорости и давления детонации, однако при этом они из всех исследуемых веществ наиболее чувствительны к удару и трению. При уменьшении количества азидных групп в структуре соединения снижаются и детонационные характеристики, и чувствительность к механическим воздействиям.

По результатам теоретического исследования процессов горения и адиабатического превращения как индивидуальных азидоацетиленовых производных *s*-триазина, так и их композиций со связующим изопреновым каучуком СКИ-3 установлено, что все они характеризуются более высокими значениями объемной теплоты сгорания по сравнению с октогеном. Более того, объемная низшая теплота сгорания модельной композиции газогенераторного топлива, содержащей *s*-триазин с тремя метилпропиламиногруппами, на 20 % выше, чем в композиции на базе перспективных на сегодня производных дифуразанфуросаназепина.

По итогам работы можно сделать вывод, что рассматриваемые производные *s*-триазина потенциально могут представлять интерес для ЭКМ, а экспериментальные исследования этого класса соединений актуальны с научной точки зрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klapötke T. M. *Energetic Materials Encyclopedia*. — Berlin: De Gruyter, 2018. — DOI:10.1515/9783110442922.
2. Zlotin S. G., Churakov A. M., Egorov M. P., Fershtat L. L., Klenov M. S., Kuchurov I. V., Makhova N. N., Smirnov G. A., Tomilov Yu. V., Tartakovsky V. A. *Advanced energetic materials: novel strategies and versatile applications // Mendeleev Commun.* — 2021. — V. 31, N 6. — P. 731–749. — DOI: 10.1016/j.mencom.2021.11.001.
3. Sinditskii V. P., Smirnova A. D., Serushkin V. V., Yudin N. V., Vatsadze I. A., Dalinger I. L., Kiselev V. G., Sheremetev A. B. *Nitroderivatives of N-pyrazolyltetrazoles: Thermal decomposition and combustion // Thermochim. Acta.* — 2021. — V. 698. — 178876. — DOI: 10.1016/j.tca.2021.178876.
4. Яновский Л. С., Лемперт Д. Б., Разносчиков В. В., Аверьков И. С. Оценка эффективности твердых топлив на основе высокоэнтальпийных диспергаторов для ракетно-прямоточных двигателей // *Журн. прикл. химии.* — 2019. — Т. 92, № 3. — С. 322–342. — DOI: 10.1134/S0044461819030071.
5. Lempert D. B., Kazakov A. I., Yanoskiy L. S. *Potential capability of some ethynyl derivatives as fuel dispersants for solid fuel ducted rockets // Proc. 22nd Int. Seminar New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, 2019.* — P. 527–532.
6. Qi C., Li S., Li Y., Wang Y., Chen X., Pang S. *A novel stable high-nitrogen energetic material: 4,4'-azobis(1,2,4-triazole) // J. Mater. Chem.* — 2011. — V. 21, N 9. — P. 3221–3225. — DOI: 10.1039/C0JM02970J.
7. Politzer P., Murray J. S. *Oxatriazoles: potential frameworks for energetic compounds? // Propell., Explos., Pyrotech.* — 2021. — V. 46, N 2. — P. 222–232. — DOI: 10.1002/prop.202000243.
8. Deng M., Feng Y., Zhang W., Qi X., Zhang Q. *A green metal-free fused-ring initiating substance // Nat. Commun.* — 2019. — V. 10, N 1. — P. 1–8. — DOI: 10.1038/s41467-019-09347-y.
9. Sabatini J. J., Oyler K. D. *Recent advances in the synthesis of high explosive materials // Crystals.* — 2015. — V. 6, N 1. — Art. number 5. — DOI 10.3390/cryst6010005.

10. **Dalinger I. L., Kormanov A. V., Suponitsky K. Y., Muravyev N. V., Sheremetev A. B.** Pyrazole-tetrazole hybrid with trinitromethyl, fluorodinitromethyl, or (difluoroamino) dinitromethyl groups: high-performance energetic materials // *Chem. Asian J.* — 2018. — V. 13, N 9. — P. 1165–1172. — DOI: 10.1002/asia.201800214.
11. **Herweyer D., Brusso J. L., Murugesu M.** Modern trends in “Green” primary energetic materials // *New J. Chem.* — 2021. — V. 45, N 23. — P. 10150–10159. — DOI: 10.1039/D1NJ01227D.
12. **Ott E., Ohse E.** Zur kenntnis einfacher cyan- und cyanurverbindungen. II. Über das cyanurtriazid, (C₃N₃) // *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B.* — 1921. — Bd 54, N 2. — S. 179–186. — DOI: 10.1002/cber.19210540202.
13. **Gillan E. G.** Synthesis of nitrogen-rich carbon nitride networks from an energetic molecular azide precursor // *Chem. Mater.* — 2000. — V. 12, N 12. — P. 3906–3912. — DOI: 10.1021/cm000570y.
14. **Zhou J., Zhang J., Wang B., Qiu L., Xu R., Sheremetev A. B.** Recent synthetic efforts towards high energy density materials: How to design high-performance energetic structures? // *FirePhysChem.* — 2021. — V. 2, N 2. — P. 83–139. — DOI: 10.1016/j.fpc.2021.09.005.
15. **Gong L., Zhou X., Guo Y., Li Y., Li J., Yang R.** Combustion of composite propargyl-terminated copolyether propellant containing ammonium dinitramide // *Combust. Sci. Technol.* — 2020. — V. 192, N 9. — P. 1707–1718. — DOI: 10.1080/00102202.2019.1620738.
16. **Малков Г. В., Шастин А. В., Эстрин Я. И., Бадамшина Э. Р., Михайлов Ю. М.** Новые полиазотистые сверхразветвленные полимеры // *Изв. АН. Сер. хим.* — 2011. — Т. 60, № 9. — С. 1907–1910.
17. **Malkov G. V., Shastin A. V., Estrin Ya. I., Badamshina E. R., Mikhailov Yu. M.** Synthesis and characterization of the nitrogen-rich hyperbranched polymers-poly([1,2,3]-triazole-[1,3,5]-triazine)s // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2008. — V. 33, N 6. — P. 431–436. — DOI: 10.1002/prop.200700225.
18. **Shastin A. V., Petrov A. O., Malkov G. V., Gavrishova T. N.** Synthesis of azidopropargylamino-substituted 1,3,5-triazines — novel monomers for the production of energetic polymers // *Chem. Heterocycl. Compd.* — 2021. — V. 57, N 7. — P. 866–870. — DOI: 10.1007/s10593-021-02993-5.
19. **Petrov A. O., Karpov S. V., Malkov G. V., Shastin A. V., Badamshina E. R.** New non-symmetric azido-diacetylenic s-triazine monomer for polycycloaddition // *Mendeleev Commun.* — 2022. — V. 32, N 4. — P. 464–466. — DOI: 10.1016/j.mencom.2022.07.012.
20. **Chioua M., González-Camuñas A., Catarozzo M. T., Alcalo S., Ortuso F., Yáñez M., Marco-Contelles J.** Synthesis, monoamine oxidase inhibition and computational analysis of diversely substituted N-propargylated-1,3,5-triazines // *Chem. Select.* — 2019. — V. 4, N 28. — P. 8334–8337. — DOI: 10.1002/slct.201901271.
21. **Karpov S. V., Petrov A. O., Malkov G. V., Badamshina E. R.** The Gaussian G4 enthalpy of formation of propargylamine and propargyloxy derivatives of triazido-s-triazine // *Mendeleev Commun.* — 2022. — V. 32, N 3. — P. 338–340. — DOI: 10.1016/j.mencom.2022.05.015.
22. **Politzer P., Martinez J., Murray J. S., Concha M. C., Toro-Labbé A.** An electrostatic interaction correction for improved crystal density prediction // *Mol. Phys.* — 2009. — V. 107, N 19. — P. 2095–2101. — DOI: 10.1080/00268970903156306.
23. **Lu T., Chen F.** Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer // *J. Comput. Chem.* — 2012. — V. 33, N 5. — P. 580–592. — DOI: 10.1002/jcc.22885.
24. **Lu T., Chen F.** Quantitative analysis of molecular surface based on improved Marching Tetrahedra algorithm // *J. Mol. Graphics Modell.* — 2012. — V. 38. — P. 314–323. — DOI: 10.1016/j.jmkgm.2012.07.004.
25. **Zhang J., Lu T.** Efficient evaluation of electrostatic potential with computerized optimized code // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2021. — V. 23, N 36. — P. 20323–20328. — DOI: 10.1039/D1CP02805G.
26. **Хворов Ф. Т., Гладков А. С., Михайлюкова А. И., Кожевников В. Г., Печенев Ю. Г., Перепелкина Ю. А.** Предложения по оценке степени опасности взрывчатых веществ и их классификация // XIX Харитоновские тематические научные чтения «Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны»: сб. докл. междунар. конф. — Саров, 17–21 апреля 2017 г. — Т. 1. — С. 160–171.
27. **Westwell M. S., Searle M. S., Wales D. J., Williams D. H.** Empirical correlations between thermodynamic properties and intermolecular forces // *J. Am. Chem. Soc.* — 1995. — V. 117, N 18. — P. 5013–5015. — DOI: 10.1021/ja00123a001.
28. **Баум Ф. А., Станюкович К. П., Шехтер Б. И.** Физика взрыва. — М.: Физматгиз, 1959.
29. **Штетбахер А.** Пороха и взрывчатые вещества. — М.: Изд-во хим. лит. ОНТИ, 1936.
30. **Пепекин В. И., Губин С. А.** Методы расчета параметров детонации взрывчатых веществ // *Хим. физика.* — 2003. — Т. 22, № 9. — С. 72–97.
31. **Авакян Г. А.** Расчет энергетических и взрывчатых характеристик ВВ: учеб. пособие. — М.: [б. и.], 1964.

32. **Kamlet M. J., Hurwitz H.** Chemistry of detonations. IV. Evaluation of a simple prediction-al method for detonation velocities of C–H–N–O explosives // *J. Chem. Phys.* — 1968. — V. 48, N 8. — P. 3685–3692. — DOI: 10.1063/1.1669671.
33. **Трусов Б. Г.** Программная система Terra для моделирования фазовых и химических равновесий // XIV Междунар. конф. по химической термодинамике: тез. докл. — СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2002. — С. 483.
34. **Gibbs T. R., Baytos J. F.** LASL Explosive Property Data. — Oakland: Univ of California Press, 1980.
35. **Tomlinson W. R., Sheffield O. E.** Engineering design handbook. Explosive series of properties explosives of military interest // *Rep. AMCP* 706-177. — 1971.
36. **Lempert D. B.** Dependence of specific impulse of metal-free formulations on CHNO-oxidizer's element content and enthalpy of formation // *Chin. J. Explos. Propell.* — 2015. — V. 38, N 4. — P. 1–4. — DOI 10.14077/j.issn.1007-7812.2015.04.001.
37. **Астахов А. М., Антишин Д. В.** О детонационных параметрах некоторых бескислородных ВВ // *Физика взрыва: теория, эксперимент, приложения: всерос. конф.*, г. Новосибирск, 18–21 сентября, 2018 г. — С. 62–63.
38. **Котомин А. А., Козлов А. С., Душенков С. А.** Эмпирические методы расчета взрывчатых веществ и композиций. — СПб.: Лань, 2022.
39. **Яновский Л. С., Лемперт Д. Б., Разносчиков В. В., Аверьков И. С., Зюзин И. Н., Жолудев А. Ф., Кислов М. Б.** Перспективы использования диэтинилбензола в качестве диспергатора топлив для ракетно-прямоточных двигателей // *Изв. АН. Сер. хим.* — 2019. — Т. 68, № 10. — С. 1848–1855.

*Поступила в редакцию 11.10.2022.
После доработки 23.12.2022.
Принята к публикации 01.02.2023.*