

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ НЕКОТОРЫХ КОМПОНЕНТОВ НА БАЗЕ ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНЫХ N-ОКСИДОВ В КАЧЕСТВЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

Д. Б. Лемперт^{1,2}, Е. М. Дорофеенко¹, С. И. Согласнова¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1

²Омский государственный технический университет, Россия, 644050, г. Омск, пр. Мира, 11

Изучены энергетические возможности композиций смесового твердого ракетного топлива на основе фуразанотетразиндиоксида и тетразино-тетразин-1,3,6,8-тетраоксида. Показано, что топлива на основе этих соединений обладают рекордными значениями удельного импульса (вплоть до 273 с при давлениях в камере сгорания и на срезе сопла 4,0 и 0,1 МПа соответственно) при температуре в камере сгорания, не превышающей 3700 К. Композиции на базе этих двух компонентов очень энергоемки при использовании как углеводородного, так и активного связующего.

Ключевые слова: высокоэнтальпийные азотсодержащие соединения, N-оксиды, ракетное топливо, удельный импульс, окислитель, связующее.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по теме 0089-2014-0019 «Создание высокоэнергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем» при финансовой поддержке программой Президиума РАН «Фундаментальные основы технологий двойного назначения...» (тема «Исследование новых подходов к созданию высокоэнергетических соединений повышенной эффективности») и гранта РНФ «Разработка научно-технических основ сжигания отходящих элементов конструкций ракет космического назначения с целью снижения площадей районов их падения» (согл. 16-19-10091 от 18.05.2016 с Омским государственным техническим университетом).

Введение

Несмотря на то, что к настоящему времени энергетический уровень компонентов, применяемых в ракетных топливах, порохах, взрывчатых веществах уже приближается к максимуму и каждое последующее увеличение энергетического потенциала ведет к массе проблем, связанных с ухудшением термостабильности, совместимости с другими компонентами, повышением чувствительности к удару и трению, проблема повышения энергонасыщенности компонентов остается весьма актуальной как в плане практического применения, так и как интереснейшая фундаментальная задача по изучению зависимости структура — свойство.

Последние два-три десятилетия после того, как стало очевидным, что неорганическая химия уже не может дать ничего нового, основной крен исследований был направлен на поиск новых органических высокоэнтальпийных полиазотистых соединений с величиной энтальпии образования ΔH_f^0 выше 2500 – 3000 кДж/кг. Множество работ посвя-

щено методам синтеза, свойствам [1, 2]. В большинстве своем такие соединения рассматриваются как потенциальные мощные взрывчатые соединения. Однако применение таких соединений может дать существенный прирост энергетики в смесевых твердых ракетных топливах (СТРТ), тем более что давно известный октоген и синтезированный в конце XX века CL-20 [3] (рис. 1), являющиеся полиазотистыми N-гетероциклами, уже применяются в этой области, хотя величины их ΔH_f^0 равны лишь 295 и 950 кДж/кг соответственно.

Среди исследуемых сегодня высокоэнтальпийных полиазотистых соединений множество производных фуразанов [6], фуроксанов [7], триазинов [8], пиразолов [9] и других N-гетероциклических соединений.

Наиболее перспективным направлением на сегодня считается создание новых высокоэнтальпийных полиазотистых соединений, содержащих дополнительно и фрагменты-окислители, например, группы $-\text{NO}_2$, $-\text{ONO}_2$, $>\text{NNO}_2$, $-\text{ON}=\text{N}(\text{O})-$ и др. Эти фрагменты повышают коэффициент насыщенности

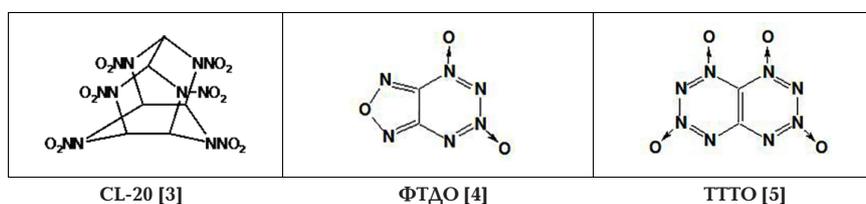


Рис. 1. Структурные формулы наиболее энергоемких соединений
Fig.1. Structural formula of the most energy compounds

компонента кислородом, который необходим для окисления связующего (необходимого компонента для создания смесевых твердых ракетных топлив с необходимым комплексом физико-механических характеристик), и тем самым позволяют максимальным образом извлечь энергетику компонентов, составляющих рецептуру, благодаря чему достигнуть максимально достижимой величины ракетной тяги.

Работы по продвижению химии высокоэнергетических соединений ведутся по двум направлениям, как по теоретическому поиску новых принципиально возможных соединений и по оценке основных эксплуатационных характеристик этих, пока еще гипотетических соединений, так и в направлении реального синтеза новых соединений.

Постановка задачи и методология исследования

К началу настоящего десятилетия из реально полученных соединений максимальным потенциалом как окислитель смесевого ракетного топлива счи-

тался фуразанотетразиндиоксид (ФТДО) [4] (рис. 1). Величина его ΔH_f^0 оценена как 161 ккал/моль, т.е. 4320 кДж/кг, а плотность 1,84 г/см³ [10]. При такой величине ΔH_f^0 рецептура не нуждается во введении металла.

Несколько лет назад был синтезирован новый продукт тетразино-тетразин-1,3,6,8-тетраоксид (ТТТО, $C_2N_8O_4$, рис. 1) [5] несколько близкого строения, но с более высоким содержанием кислорода. Коэффициент обеспеченности кислородом α (для соединения $C_xH_yN_zO_w$ $\alpha = 2w/(4x+y)$) в ТТТО равен 1,0, тогда как у ФТДО он равен 0,75). Величина ΔH_f^0 у ТТТО практически та же, что и у ФТДО (861 кДж/моль, т.е. 4316 кДж/кг) [11], но плотность существенно выше (1,98 г/см³) [12].

Настоящая работа посвящена исследованию энергетических возможностей СТРТ на базе этих двух окислителей (ФТДО и ТТТО).

Были рассчитаны величины удельного импульса I_{sp} и температуры в камере сгорания T_c композиций СТРТ, содержащих в качестве окислителя ФТДО

Таблица 1. Энергетические характеристики бинарных композиций СТРТ на базе окислителей ФТДО или ТТТО с углеводородным или активным связующим при объемном содержании последнего не ниже 18 об. %
Table 1. Energy parameters of binary formulations of solid composite propellants basing on FTDO or TTTO with hydrocarbon or active binder at the binder content not lower than 18 vol. %

Окислитель ТТТО, %	Связующее АС, мас.%	Связующее АС, об.%	T_c , К	I_{sp} , с	d , г/см ³	$I_{ef}(3)$, с
85	15	19,0	3975	273,5	1,887	278,2
84	16	20,2	3963	273,5	1,881	278,0
82	18	22,6	3940	273,4	1,869	277,6
80	20	24,9	3920	273,3	1,858	277,2
78	22	27,2	3900	273,2	1,846	276,8
75	25	30,7	3870	273,0	1,830	276,2
70	30	36,3	3820	272,4	1,802	275,0
65	35	41,7	3770	271,6	1,776	273,5
60	40	47,0	3720	270,4	1,750	271,7
57	43	50,0	3685	269,5	1,735	270,4
Окислитель ТТТО, %	Связующее УС, мас.%	Связующее УС, об.%	T_c , К	I_{sp} , с	d , г/см ³	$I_{ef}(3)$, с
90	10	19,5	3930	278,4	1,772	280,2
89	11	21,2	3853	276,4	1,753	277,7
88	12	22,9	3760	274,1	1,735	275,0
87,5	12,5	23,7	3712	272,5	1,726	273,2
87	13	24,5	3660	270,8	1,717	271,3
Окислитель ФТДО, %	Связующее АС, мас.%	Связующее АС, об.%	T_c , К	I_{sp} , с	d , г/см ³	$I_{ef}(3)$, с
85	15	17,9	4050	276,4	1,777	278,3
82	18	21,3	4000	275,7	1,765	277,4
78	22	25,8	3940	274,8	1,750	276,0
75	25	29,2	3900	274,0	1,738	275,0
70	30	34,6	3840	272,6	1,719	273,0
65	35	39,9	3772	270,8	1,700	270,8
60	40	45,2	3706	268,8	1,682	268,4
Окислитель ФТДО, %	Связующее УС, мас.%	Связующее УС, об.%	T_c , К	I_{sp} , с	d , г/см ³	$I_{ef}(3)$, с
90	10	18,3	3770	270,4	1,669	269,6
89,4	10,6	19,3	3710	268,7	1,661	267,7
89	11	20,0	3670	267,7	1,654	266,5
86	12	22,0	3570	265,2	1,669	264,4

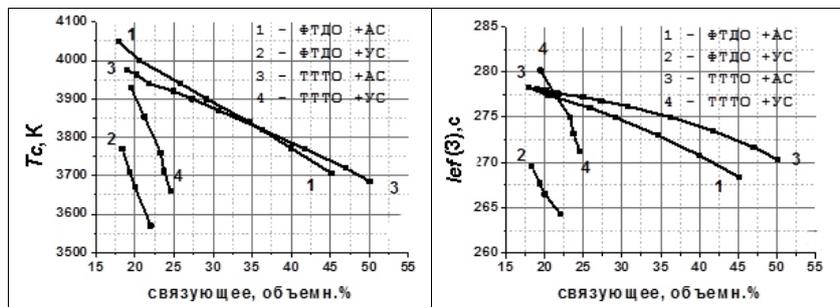


Рис. 2. Зависимость величин T_c и $I_{ef}(3)$ от объемного содержания связующего в бинарных композициях на базе окислителей ФТДО или ТТТО с углеводородным или активным связующим

Fig. 2. Dependence of T_c and $I_{ef}(3)$ values on the binder content in binary formulations basing on oxidizers FIDO or TTTO with hydrocarbon or active binder

или ТТТО, а в качестве связующего стандартное активное связующее (АС — $C_{18,96}H_{34,64}N_{19,16}O_{29,32}$; $\Delta H_f^0 = -757$ кДж/кг; $\rho = 1,49$ г/см³) и стандартное углеводородное (УС — $C_{72,15}H_{119,21}O_{0,68}$; $\Delta H_f^0 = -393$ кДж/кг; $\rho = 0,92$ г/см³) [13].

Расчеты I_{sp} и T_c выполнены с помощью программы расчета термодинамических равновесий ТЕРРА [14], приняв давления в камере сгорания и на срезе сопла 4,0 и 0,1 МПа соответственно (российский стандарт). Также изучены и величины т.н. эффективного импульса ($I_{ef}(n)$), т.е. величины, позволяющие сравнивать топливные композиции с разными величинами I_{sp} и плотности ρ применительно к разным ступеням многоступенчатых ракетных комплексов по формулам [14]:

$$\begin{aligned} I_{ef}(1) &= I_{sp} + 100(\rho - 1,9); \\ I_{ef}(2) &= I_{sp} + 50(\rho - 1,8); \\ I_{ef}(3) &= I_{sp} + 25(\rho - 1,7). \end{aligned}$$

Поскольку величина коэффициента насыщения компонента кислородом α у ФТДО равна 0,75, то компоновать его оптимально с т.н. активным связующим, т.е. имеющим достаточную массовую долю фрагментов-окислителей ($-NO_2$, $>NNO_2$, $-ONO_2$ группы). В табл. 1 представлены расчетные данные композиций на базе ФТДО как с активным (АС), так и с углеводородным (УС) связующим. В той же таблице представлены аналогичные данные для составов на базе ТТТО. Рис. 2а и 2б иллюстрируют полученные результаты. В настоящей работе сравнение эффективности композиций ведется как по величине $I_{ef}(3)$, которая характеризует баллистическую эффективность топлив на третьей ступени ракетных систем, так и по температурам в камере сгорания T_c , т.к. нельзя допускать повышения T_c выше ~ 3700 К, поскольку практически нет материалов, способных выдержать такую температуру, тем более при внутреннем давлении 40 атм и выше.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Если создавать состав СТРТ на базе бинарной смеси ФТДО + стандартное активное связующее АС (последнее имеет величину $\alpha = 0,53$) в объемном количестве 18 % (при более низком его содержании невозможно создать композицию с удовлетворительными физико-механическими характеристиками), то при объемном содержании АС ниже 40 об. % величины T_c все еще выше 3700 К. Удастся достигнуть

величины $I_{ef}(3)$, равной 268,4 с при $T_c \sim 3700$ К. При использовании бинарного состава ФТДО + УС величина T_c быстро падает с ростом доли связующего и уже при содержании последнего ~ 19 об. % удается достигнуть $I_{ef}(3)$, равной 267,3 с. В рецептурах на базе ТТТО и АС снижение T_c до 3700 К достигается только при повышении объемной доли АС до 47 % и при этом достигается $I_{ef}(3)$, равная ~ 271 с, а в бинарной композиции ТТТО + УС при содержании УС ~ 24 об. % удается обеспечить $I_{ef}(3)$, равную ~ 273 с при $T_c \sim 3700$ К.

Выводы и заключение

Полученные данные показывают, что в составах с ФТДО активное связующее несколько предпочтительнее углеводородного, а в составах с ТТТО — наоборот. Это следствие того, что величина α у ТТТО выше, чем у ФТДО. В сумме ТТТО является несколько более энергоемким окислителем, чем ФТДО. Достижение величины $I_{ef}(3)$ на уровне выше 270 с для композиций, не содержащих ни бериллия, ни гидридов бериллия или алюминия, является рекордным для реально синтезированных энергетических соединений.

Список источников

1. Klapotke T. M. Chemistry of high-energy materials. 3rd ed. // De Gruyter Textbook. Berlin, 2015. 257 p. ISBN 9783110439328; 3110439328.
2. Agrawal J. P. High energetic materials — propellants, explosives and pyrotechnics. Wiley, 2010. 498 p.
3. Simpson R. L., Urtiew P. A., Ornellas D. L. [et al.]. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1997. Vol. 22. P. 249–255. DOI: 10.1002/prop.19970220502.
4. Churakov A. M., Ioffe S. L., Tartakovsky V. A. Synthesis of [1,2,5]Oxadiazolo[3,4-e][1,2,3,4]tetrazine-4,6-Di-N-oxide // Mendeleev Commun. 1995. Vol. 5, no. 6. P. 227–228. DOI: 10.1070/MC1995v005n06ABEH000539.
5. Klenov M. S., Guskov A. A., Anikin O. V., Churakov A. M., Strelenko Yu. A., Fedyanin I. V., Lyssenko K. A., Tartakovsky V. A. Synthesis of Tetrazino-tetrazine 1,3,6,8-Tetraoxide (TTTO) // Angew. Chem. 2016. Vol. 55, no. 38. P. 11472–11475. DOI: 10.1002/anie.201605611.
6. Sheremetev A. B., Kulagina V. O., Aleksandrova N. S. [et al.]. Dinitro trifurazans with oxy, azo, and azoxy bridges // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1998. Vol. 23. P. 142–149.
7. Лемперт Д. Б., Шереметев А. Б. Энергетические возможности нитропроизводных азо- и азокси-фуразанов как

компонентов смесевых ракетных топлив // Химия гетероциклических соединений. 2016. Т. 52 (12). С. 1070–1077.

8. Шагин А. В., Лемперт Д. Б. Энергетические возможности некоторых производных триазина // Химическая физика. 2014. Т. 33, № 10. С. 62–65.

9. Казаков А. И., Далингер И. Л., Зюзин И. Н., Лемперт Д. Б., Плишкин Н. А., Шереметев А. Б. Энтальпии образования 3,4- и 3,5-динитро-1-тринитрометил-1-Н-пиразолов // Известия Академии наук. Серия Химическая. 2016. № 12. С. 2883–2888.

10. Пепекин В. И., Матюшин Ю. Н., Губина Т. В. Энтальпия образования и взрывчатые свойства фуразантетразиндиоксида // Химическая физика. 2011. Т. 30, № 2. С. 42–45.

11. Politzer P., Lana P., Murray J. S. Computational Characterization of Two Di-1,2,3,4-tetrazine Tetraoxides, DTTO and iso-DTTO, as Potential Energetic Compounds // Central European Journal of Energetic Materials. 2013. Vol. 10, no. 1. P. 37–52.

12. Mendoza-Cortes J. L., An Q., Goddard W. [et al.]. Prediction of the crystal packing of di-tetrazine-tetroxide (DTTO) energetic material // Journal of Computational Chemistry. 2015. Vol. 3. P. 1972–1978.

13. Lempert D., Nechiporenko G., Manelis G. Energetic characteristics of solid composite propellants and ways of energy increasing // Central European Journal of Energetic Materials. 2006. Vol. 3 (4). P. 73–87.

14. Сиярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука. 1982. 267 с.

ЛЕМПЕРТ Давид Борисович, кандидат химических наук, заведующий лабораторией «Термодинамика высокотемпературных процессов» Института про-

блем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН), г. Черноголовка; старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Двигательные установки микротяги малых космических аппаратов» Омского государственного технического университета, г. Омск.

AuthorID (РИНЦ): 43977

ORCID: 0000-0002-0219-1571

AuthorID (SCOPUS):

ResearcherID: J-7125-2018

ДОРОФЕЕНКО Екатерина Михайловна, младший научный сотрудник лаборатории «Термодинамика высокотемпературных процессов» ИПХФ РАН, г. Черноголовка.

СОГЛАСНОВА Светлана Ивановна, младший научный сотрудник лаборатории «Термодинамика высокотемпературных процессов» ИПХФ РАН, г. Черноголовка.

AuthorID (РИНЦ): 47324

Адрес для переписки: lempert@icp.ac.ru

Для цитирования

Лемперт Д. Б., Дорофеенко Е. М., Согласнова С. И. Энергетический потенциал некоторых компонентов на базе высокоэнтальпийных N-оксидов в качестве окислителей ракетных топлив // Омский научный вестник. Сер. Авиационно-ракетное и энергетическое машиностроение. 2018. Т. 2, № 3. С. 58–62. DOI: 10.25206/2588-0373-2018-2-3-58-62.

Статья поступила в редакцию 25.05.2018 г.

© Д. Б. Лемперт, Е. М. Дорофеенко, С. И. Согласнова

THE ENERGY POTENTIAL OF SOME HIGH-ENTHALPY N-OXIDES AS OXIDIZERS

D. B. Lempert^{1,2}, E. M. Dorofeenko¹, S. I. Soglasnova¹

¹Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences,
Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Semenov Ave., 1, 142432

²Omsk State Technical University,
Russia, Omsk, Mira Ave., 11, 644050

The energy abilities of solid composite propellants based on a couple of new high-enthalpy N-oxides (furazano-terazine-dioxide and tetrazino-tetrazine-1,3,6,8-tetraoxide) have been considered, it is found that these two compounds show record energy characteristics — specific impulse up to 273 s (at pressure in the combustion chamber and at the nozzle section 4,0 and 0,1 MPa respectively) at the combustion temperature not higher than 3700 K. Formulations based on these two compounds are very powerful if any binder (an active binder or a hydrocarbon one) is used.

Keywords: high-enthalpy polyazotic compounds, solid composite propellants, specific impulse, oxidant, binder.

References

1. Klapotke T. M. Chemistry of high-energy materials. 3rd ed. // De Gruyter Textbook. Berlin, 2015. 257 p. ISBN 9783110439328; 3110439328. (In Engl.).

2. Agrawal J. P. High energetic materials — propellants, explosives and pyrotechnics. Wiley, 2010. 498 p. (In Engl.).

3. Simpson R. L., Urtiew P. A., Ornellas D. L. [et al.]. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1997. Vol. 22. P. 249–255. DOI: 10.1002/prop.19970220502. (In Engl.).

4. Churakov A. M., Ioffe S. L., Tartakovsky V. A. Synthesis of [1,2,5]Oxadiazolo[3,4-e][1,2,3,4]tetrazine-4,6-Di-N-oxide // Mendeleev Commun. 1995. Vol. 5, no. 6. P. 227–228. DOI: 10.1070/MC1995v005n06ABEH000539. (In Engl.).

5. Klenov M. S., Guskov A. A., Anikin O. V., Churakov A. M., Strelenko Yu. A., Fedyanin I. V., Lyssenko K. A., Tartakovsky V. A. Synthesis of Tetrazino-tetrazine 1,3,6,8-Tetraoxide (TTTO) // Angew. Chem. 2016. Vol. 55, no. 38. P. 11472–11475. DOI: 10.1002/anie.201605611. (In Engl.).

6. Sheremetev A. B., Kulagina V. O., Aleksandrova N. S. [et al.]. Dinitro trifurazans with oxy, azo, and azoxy bridges // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1998. Vol. 23. P. 142–149. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4087(199806)23:3<142::AID-PREP142>3.0.CO;2-X. (In Engl.).

7. Lempert D. B., Sheremetev A. B. Energeticheskiye vozmozhnosti nitroprodukovykh azo- i azoksi-furazanov kak komponentov smesevykh raketnykh topliv [Energy capabilities of nitroderivatives of azo- and azoxy-furazans as components of solid composite propellants] // Khimiya geterotsyklicheskiikh soedineniy. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2016. Vol. 52 (12). P. 1070–1077. (In Russ.).

8. Shastin A. V., Lempert D. B. Energeticheskie vozmozhnosti nekotorykh proizvodnykh triazina [The energy potential of some triazine derivatives] // *Khimicheskaya fizika. Khimicheskaya Fizika*. 2014. Vol. 33, no. 10. P. 62–65. (In Russ.).

9. Kazakov A. I., Dalinger I. L., Zyuzin I. N., Lempert D. B., Plishkin N. A., Sheremetev A. B. Ental'pii obrazovaniya 3,4- i 3,5-dinitro-1-trinitrometil-1-N-pirazolov [Enthalpies of formation of 3,4- and 3,5-dinitro-1-trinitrometil-1-H-pirazoles] // *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya. Russian Chemical Bulletin*. 2016. No. 12. P. 2883–2888. (In Russ.).

10. Pepekin V. I., Matyushin Yu. N., Gubina T. V. Ental'piya obrazovaniya i vzryvchatyye svoystva furazantetrazindioksida [Enthalpy of formation and explosive properties of fura-

zantetrazindioxide] // *Khimicheskaya fizika. Khimicheskaya Fizika*. 2011. Vol. 30, no. 2. P. 42–45. (In Russ.).

11. Politzer P., Lana P., Murray J. S. Computational Characterization of Two Di-1,2,3,4-tetrazine Tetraoxides, DTTO and iso-DTTO, as Potential Energetic Compounds // *Central European Journal of Energetic Materials*. 2013. Vol. 10. P. 37–52. (In Engl.).

12. Mendoza-Cortes J. L., An Q., Goddard W. [et al.]. Prediction of the crystal packing of di-tetrazine-tetroxide (DTTO) energetic material // *Journal of Computational Chemistry*. 2015. Vol. 3. P. 1972–1978. (In Engl.).

13. Lempert D., Nechiporenko G., Manelis G. Energetic characteristics of solid composite propellants and ways of energy increasing // *Central European Journal of Energetic Materials*. 2006. Vol. 3 (4). P. 73–87. (In Engl.).

14. Sinyarev G. B., Vatolin N. A., Trusov B. G. *Primeneniye EVM dlya termodinamicheskikh raschetov metallurgicheskikh protsessov* [Application of computers for thermodynamic calculations in metallurgy processes]. Moscow: Nauka Publ., 1982. 267 p.

LEMPERT David Borisovich, Candidate of Chemical Sciences, Head of Laboratory of Thermodynamics of High-Temperature Processes, IPCP RAS, Chernogolovka; Senior Researcher of Research Laboratory of Propulsion Systems for Microtraining of Small Spacecraft, OmSTU, Omsk.

AuthorID (RSCI): 43977; ORCID: 0000-0002-0219-1571
ResearcherID: J-7125-2018

DOROFEENKO Ekaterina Mikhaylovna, Researcher, IPCP RAS, Chernogolovka.

SOGLASNOVA Svetlana Ivanovna, Researcher, IPCP RAS, Chernogolovka.

Address for correspondence: lempert@icp.ac.ru

For citations

Lempert D. B., Dorofeenko E. M., Soglasnova S. I. The energy potential of some high-enthalpy N-oxides as oxidizers // *Omsk Scientific Bulletin. Series Aviation-rocket and power engineering*. 2018. Vol. 2, no. 3. P. 58–62. DOI: 10.25206/2588-0373-2018-2-3-58-62.

Received 25 May 2018.

© D. B. Lempert, E. M. Dorofeenko, S. I. Soglasnova