

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИМЕРОВ АЗЕПИНОВ

Казаков А.И.^{1,*}, Лемперт Д.Б.¹, Набатова А.В.¹, Дашко Д.В.², Степанов А.И.², Шилов
Г.В.¹, Алдошин С.М.^{1,3}

¹Институт проблем химической физики РАН,

²ФГУП СКТБ "Технолог"

³Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

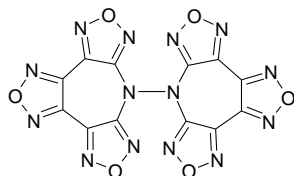
akazakov@icp.ac.ru

Исследование энергетических параметров новых полиазотистых конденсированных систем с нетривиальным строением является практически значимой важной задачей, расширяющей представления о влиянии особенности строения на общую энергетику молекулы. При этом такие вещества могут стать перспективными компонентами энергетических композиций (пороха, ВВ, твердые ракетные топлива, газогенерирующие композиции).

В течение нескольких последних лет был проведен цикл работ по изучению потенциальных возможностей смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) широкого круга соединений, содержащих фуразаны и фуроксаны [1-3] и было показано, что многие из таких соединений, несмотря на невысокое содержание кислорода (судя по величине насыщенности кислородом α , равной $O/(2C+0.5H)$), благодаря высокой величине энтальпии образования ΔH_f° могут конкурировать с октогеном. В рамках настоящего исследования в качестве объектов были выбраны димеры фуразанового и фуроксанового производного азепина - 7,7'- бис(терфуразан[3,4-b:3,4'-d:3'',4''-f]азепин) (I) и 1,1'-диоксид-7,7'-бис(терфуразан[3,4-b:3,4'-d:3'',4''-f]азепин) (II)

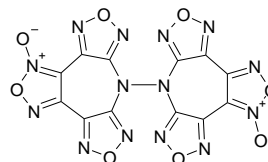
I $C_{12}N_{14}O_6$

$\alpha = 0.25$



II $C_{12}N_{14}O_8$

$\alpha = 0.33$



Для выяснения их потенциальных возможностей как компонентов СТРТ на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В были измерены экспериментальные энтальпии сгорания ΔH_c° , из которых вычислены величины стандартной энтальпии образования ΔH_f° : для I $\Delta H_c^\circ = -6304.9 \pm 3.5$, $\Delta H_f^\circ = 1582.7 \pm 3.5$

кДж/моль; для **II** $\Delta H^{\circ}_c = -6241.3 \pm 5.6$, $\Delta H^{\circ}_f = 1519.1 \pm 5.6$ кДж/моль. Установлено, что разница в энтальпии образования фуразанового и фуроксанового производного в расчете на одну группу в зависимости от упаковки молекул в кристалле может составлять от 15 до 32 кДж/моль. Анализ энергетических возможностей СТРТ на базе изучаемых соединений проводили с расчетом величин удельного импульса I_{sp} и температур горения T_c по программе ТЕРРА. На баллистическую эффективность влияет и плотность СТРТ ρ , причем вклад плотности разный на различных ступенях ракетной системы, то для сравнения используют величину эффективного удельного импульса $I_{ef}(n)$, где n - номер ступени (1-3) по формулам

$$I_{ef}(1) = I_{sp} + 100 \cdot (\rho - 1.9), I_{ef}(2) = I_{sp} + 50 \cdot (\rho - 1.8), I_{ef}(3) = I_{sp} + 25 \cdot (\rho - 1.7)$$

Рентгенодифракционный эксперимент для определения плотности образца **I** проведен на CCD дифрактометре XCalibur с детектором EOS при 100К. Расчетное значение плотности при комнатной температуре составило 1.798 г/см^3 . Соединение **II** оказалось рентгеноаморфным, поэтому для **II** была проведена оценка плотности на основе литературных данных по разностям плотностей других пар соединений, отличающихся только тем, что одно построено на базе дифуразанил-фуроксановых, а другое - на базе дифуразанил-фуразановых групп. В итоге принято, что плотность **II** на 0.015 г/см^3 выше, чем у **I**, а именно, 1.813 г/см^3 при комнатной температуре.

На основании полученных величин ΔH°_f и ρ компонентов **I** и **II** проведен сравнительный анализ энергетических и баллистических характеристик СТРТ без металла с активным связующим и смесевым окислителем - перхлорат аммония (ПХА) + высокоэнтальпийный компонент. В качестве последних рассмотрены **I**, **II** и октоген. (Рис.1)

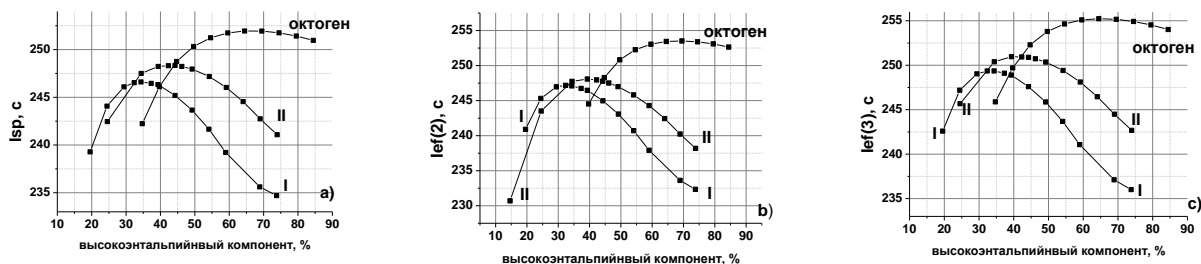


Рис. 1. Величины I_{sp} (a), $I_{ef}(2)$ (b) и $I_{ef}(3)$ (c) составов с 19 об.% АС, ПХА и одним из высокоэнтальпийных компонентов (**I**, **II** или октоген) от содержания последнего в рецептуре.

При условии, что содержание ВВ не превышает 40 %, составы с **I** и **II** достигают величин $I_{ef}(3)$ 249 (вариант с **I**) - 250.7 (вариант с **II**), тогда как в случае октогена $I_{ef}(3) \sim 250$ с, т.е. октоген, **I** и **II** достаточно близки. При жестком требовании по максимальному

содержанию органического ВВ, например, не более 35%, **I** и **II** выигрывают у октогена уже 4-5 с в величине $I_{ef}(3)$. Это может стать преимуществом в применении **I** и **II** вместо октогена в СТРТ.

Работа выполнена на средства Института проблем химической физики РАН по теме 0089-2019-0005 «Фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области создания энергетических конденсированных систем (ЭКС) различного назначения» (номер госрегистрации АААА-А19-119100800130-0).

Литература

- [1] Лемперт Д.Б., 2016, Хим. гетероцикл. соед. **52**. 1070-77
- [2] Казаков А.И., 2018, ФГВ. **54**. 27-38
- [3] Лемперт Д.Б., 2019, ФГВ. **55**. 29-38