

УДК 547.8:661.571.2:621.452

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИ-, ТРИ- И ТЕТРААЗИДОЗАМЕЩЕННЫХ АЗИНОВ В КАЧЕСТВЕ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ ДЛЯ РАКЕТНО-ПРЯМОТОЧНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Д. Б. Лемперт, С. В. Чапышев, А. И. Казаков, Н. А. Плишкин,
А. В. Шиховцев, Л. С. Яновский

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

Проведено изучение серии ди-, три- и тетраазидозамещенных азинов в качестве потенциальных энергоемких диспергирующих компонентов твердых ракетных топлив, предназначенных для ракетно-прямоточных двигателей. Экспериментально определены энтальпия сгорания и энтальпия образования нескольких азидов (2,4,6-триазидопиримидина, 2,4,6-триазидопиридина, 3,4,5-триазидопиридин-2,6-дикарбонитрила и 3,4,5,6-тетраазидопиридин-2-карбонитрила). Проведено сравнение одиннадцати изучаемых азидов с октогеном по величине энтальпии сгорания в кислороде до CO_2 и воды (в случае наличия водорода в компоненте), а также по температуре продуктов адиабатического превращения исследуемых компонентов за счет высокой энтальпии образования в отсутствие внешнего окислителя и по количеству выделяющихся в этом процессе газов. Установлено, что все исследованные азиды имеют энтальпию сгорания при сжигании в воздухе существенно выше, чем октоген, а у семи из одиннадцати существенно выше и температура горения. По объему выделяющихся газов ($24 \div 31$ моль/кг) исследованные азиды уступают октогену (41.9 моль/кг). По совокупности свойств исследованные азиды можно рассматривать в качестве перспективных диспергирующих компонентов твердых топлив для ракетно-прямоточных двигателей.

Ключевые слова: азиды, тетразины, триазины, пиримидины, пиридины, энергетические материалы, теплота сгорания, энтальпия образования, твердое ракетное топливо.

DOI 10.15372/FGV20190103

ВВЕДЕНИЕ

Ключевым направлением совершенствования летательных аппаратов с внутритмосферной зоной эксплуатации является создание эффективных силовых установок с ракетно-прямоточными двигателями (РПД). Большой практический интерес представляют РПД, в которых в качестве топлива могут использоваться высокоэнергетические конденсированные материалы (ВЭКМ), обладающие высокой объемной теплотой сгорания, а также рядом

эксплуатационных преимуществ перед жидкими горючими [1]. Известно [2], что в конструкциях РПД могут использоваться высоколегированные стали и сплавы, а также жаростойкие металлические или композиционные материалы. Преимущественно это относится к неохлаждаемым конструкциям РПД с температурой рабочего тела до 2500 К. Однако в настоящее время не решен ряд проблем конструкционного и технологического характера. Таким образом, целесообразно рассматривать возможность применения регенеративного охлаждения стенок камеры сгорания, изготовленных из существующих и отработанных конструкционных материалов, с использованием продуктов частичной термодеструкции твердого топлива.

Работа РПД при высоких скоростях полета осуществляется следующим образом. Поток атмосферного воздуха сжимается в воздухозаборном устройстве и подается в камеру сгорания. Продукты газификации ВЭКМ из газоген-

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН (тема «Создание высокоэнергетических материалов...») при дополнительной финансовой поддержке научной программы Президиума РАН (программа № 56 «Фундаментальные основы прорывных технологий в интересах национальной безопасности») и Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.613.21.0043 от 10.11.2015, идентификатор RFMEFI61315X0043).

© Лемперт Д. Б., Чапышев С. В., Казаков А. И.,
Плишкин Н. А., Шиховцев А. В., Яновский Л. С.,
2019.

нератора поступают в каналы рубашки охлаждения и далее в проточный тракт камеры сгорания. В результате сгорания образовавшейся топливно-воздушной смеси в проточном тракте камеры выделяется большое количество тепловой энергии. Далее высокотемпературная газозвушная смесь протекает через сверхзвуковое сопло и создает тягу.

Выбор состава ВЭКМ является важной задачей, решение которой может существенно влиять на удельные энергетические параметры РПД и эффективность регенеративной системы охлаждения. К основным требованиям, которым должны удовлетворять ВЭКМ в качестве охладителя камеры сгорания и топлива РПД, можно отнести следующие [3]:

- отсутствие конденсированной фазы в продуктах газификации и минимизация ее выделения в каналах охлаждения;

- невысокая температура газов, поступающих в каналы рубашки охлаждения;

- высокий суммарный физико-химический хладоресурс;

- минимальный окислительный потенциал продуктов газификации ВЭКМ;

- повышенная плотность ВЭКМ;

- высокая теплота сгорания продуктов газификации ВЭКМ в воздушном потоке.

Для охлаждения представляется целесообразным рассмотреть комбинированные заряды, которые изготовлены из топлива, обеспечивающего высокое тепловыделение при горении с воздухом в камере сгорания, и небольшого количества активного вещества, предназначенного для газификации заряда в газогенераторе. На рис. 1 изображены схемы однокамерного и двухкамерного газогенераторов.

В настоящей статье в качестве высокоэнтальпийных соединений-добавок к топливам для РПД рассматриваются ди-, три- и тетраазидозамещенные азины [4, 5]. Анализ литературных данных [6–14] по стандартной энтальпии образования ΔH_f^0 соединений этого класса показывает, что наиболее энергоемкими являются соединения, представленные в табл. 1. В нее также включены соединения 3–5, энтальпии образования которых впервые определены в настоящей работе.

Важными особенностями соединений 1–11 являются отсутствие в их структурах атомов кислорода и высокая энтальпия образования, за счет которой они могут самостоятельно претерпевать высокоскоростное разложение даже

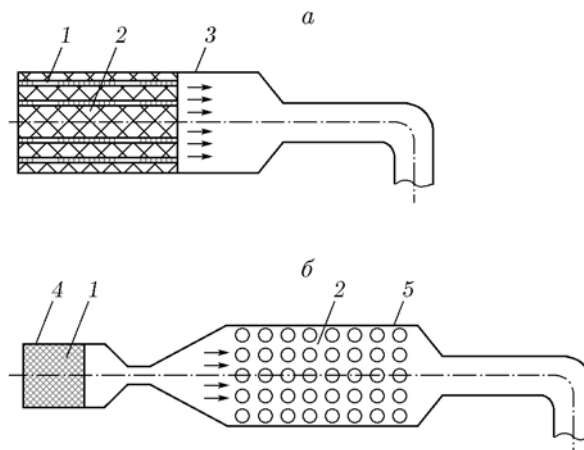


Рис. 1. Схемы однокамерного (а) и двухкамерного (б) газогенераторов с комбинированным зарядом ВЭКМ:

1 — активное вещество, 2 — наполнитель, 3 — камера сгорания, 4, 5 — первая и вторая камеры сгорания в двухкамерном газогенераторе

в отсутствие окислителя, создавая высокую температуру и образуя большой объем газобразных продуктов термического разложения. Благодаря этому соединения 1–11 могут представлять интерес в качестве нового класса диспергирующих добавок к твердому ракетному топливу, применяемому в РПД.

В настоящее время в качестве горючего для твердого ракетного топлива РПД рассматриваются углеводороды, для газификации которых предложены различные энергетические диспергаторы и газификаторы, например октоген [15, 16]. Однако, давно известно, что из-за наличия кислорода ($\approx 43\%$ по массе) октоген, как и многие другие энергетические нитросоединения, имеет более низкую по сравнению с парафинами (примерно в пять раз) теплоту сгорания в воздухе, что снижает общую теплоту сгорания топлива и эффективность работы РПД. Все высокоэнтальпийные соединения 1–11, как показано в настоящей работе, хотя и содержат большое количество азота ($70 \div 85\%$), имеют теплоту сгорания с воздухом выше, чем октоген, что делает топлива РПД, содержащие в качестве добавок соединения 1–11, более энергоемкими, чем при том же массовом содержании октогена.

С целью оценки перспективности использования ди-, три- и тетраазидозамещенных азинов в качестве энергоемких диспергаторов твердого ракетного топлива для РПД, исходя

Таблица 1

Названия, структурные и брутто-формулы азидозамещенных азидов

№ п/п	Название, брутто-формула	Структурная формула	Источник
1	3,6-дiazидо-1,2,4,5-тетразин C ₂ N ₁₀		[6]
2	2,4,6-триазидо-1,3,5-триазин C ₃ N ₁₂		[7]
3	2,4,6-триазидопиримидин C ₄ HN ₁₁		[8]
4	2,4,6-триазидопиридин C ₅ H ₂ N ₁₀		[9]
5	3,4,5-триазидопиридин-2,6-дикарбонитрил C ₇ N ₁₂		[10]
6	3,4,5,6-тетраазидопиридин-2-карбонитрил C ₆ N ₁₄		[11]
7	2,4,6-триазидопиридин-3,5-дикарбонитрил C ₇ N ₁₂		[11]
8	2,3,5,6-тетраазидопиридин-4-карбонитрил C ₆ N ₁₄		[12]
9	1N,2N-бис(4,6-дiazидо-1,3,5-триазин-2-ил)гидразин C ₆ H ₂ N ₂₀		[13]
10	1N,2N-бис(4,6-дiazидо-1,3,5-триазин-2-ил)азен C ₆ N ₂₀		[13]
11	N,N-бис(4,6-дiazидо-1,3,5-триазин-2-ил)амин C ₆ HN ₁₉		[14]

из установленных в настоящей работе и имеющих литературных данных по энтальпии образования соединений 1–11, проведен расчет их теплоты сгорания при постоянном давлении $-\Delta H_c^0$, температуры сгорания T_c (т. е. температуры продуктов при адиабатическом превращении исследуемого вещества при давлении 5 атм в отсутствие иных исходных химических соединений), молярного количества выделяющихся в процессе горения газов M_s и удельного объема выделяющихся газов V_s при температуре T_c и давлении 5 атм. Основная задача настоящего исследования состояла в выявлении азидоазинов, имеющих по сравнению с октогеном выигрыш в величинах $-\Delta H_c^0$, T_c и M_s . Не исключалось, что компоненты, обладающие преимуществом по какому-либо из этих показателей, будут проигрывать в другом. Основным параметром, влияющим на величины $-\Delta H_c^0$ и T_c (в меньшей степени на M_s и V_s), наряду с элементарным составом, является стандартная энтальпия образования ΔH_f^0 . Как показал предварительный анализ литературных данных, соединения 6, 7, 9, 10 имели завышенные значения ΔH_f^0 . Для соединений 3–5 данные по энтальпии образования отсутствуют. Поэтому в работе была поставлена задача экспериментально определить энтальпию образования соединений 3–5, повторно сделать это для соединения 6 и уточнить расчетным путем для соединений 7, 9, 10.

1. МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

1.1. Синтез веществ 3–6

Азиды 3–6 получали азидированием соответственно 2,4,6-трихлорпиримидина [17], 2,4,6-трифторпиримидина [18], 3,4,5-трихлорпиримидин-2,6-дикарбонитрила [10] и 3,4,5,6-тетрахлорпиримидин-2-карбонитрила [11] по описанным в литературе методикам. Продукты реакций очищали трехкратной перекристаллизацией из этанола с последующим высушиванием при 35 °С в течение 12 ч. Чистота продуктов проверялась с помощью тонкослойной хроматографии (пластины Silufol 254UV, проявка светом при длине волны 254 и 376 нм), элементным анализом на приборе CHNS/O Vario Microcube Elemental analyzer и масс-спектрометрией высокого разрешения на приборе Bruker microTOF II методом электро-распылительной ионизации (ESI). По данным



Рис. 2. Вид внутренней части калориметрической бомбы:

1 — таблетка бензойной кислоты, 2 — тигель с порошком исследуемого вещества

анализов чистота всех соединений превышала 99.9 %.

1.2. Методика экспериментального определения теплоты сгорания

Поскольку азиды 3–6 относятся к классу инициирующих взрывчатых веществ, способных детонировать при поджигании, для обеспечения полноты их сгорания и предотвращения перехода горения в детонацию стандартная методика снаряжения бомбы была модифицирована следующим образом. Таблетка вспомогательного вещества (бензойной кислоты) с ниткой для ее воспламенения от электрической спирали накаливания располагалась в нижней части бомбы на отдельном платиновом тигле (рис. 2, позиция 1), над которым располагался второй тигель (рис. 2, позиция 2) с исследуемым веществом в виде порошка. Из-за высокой взрывоопасности азидов 3, 4, 6 навески исследуемых веществ не превышали 4 мг.

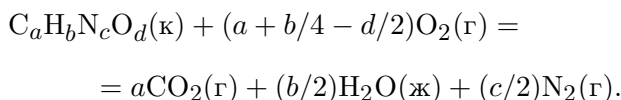
Стандартную энтальпию образования исследованных соединений определяли на основе теплоты сгорания $-\Delta U_v$, измеренной на автоматическом калориметре АКС-3 [19] с калориметрической бомбой объемом $V = 0.1$ л в среде кислорода.

Сжигание исследуемых веществ проводили в условиях, принятых в термохимии в ка-

честве стандартных, за исключением температуры, которая вследствие конструктивных особенностей АКС составляла 313 К.

Значение константы K шкалы калориметра определено сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-3 с теплотой сгорания 26 434 Дж/г при массе, приведенной к массе в вакууме. Паспортное значение ее теплоты сгорания было пересчитано по закону Кирхгофа к реальной температуре проведения экспериментов с использованием теплоемкостей реагентов [20]. Точность определения K составляет $\pm 0.05\%$.

При сгорании соединений состава $C_aH_bN_cO_d$ протекает химическая реакция:



Теплоту $-\Delta U_{\text{в}}$ в условиях сгорания вещества в калориметрической бомбе вычисляли по уравнению

$$-\Delta U_{\text{в}} = \frac{M(-\Delta U_{\text{общ}} - q_{\text{н}} - q_{\text{HNO}_3} - q_{\text{бк}})}{1000m_{\text{в}}} \quad [\text{кДж/моль}],$$

где M — молярная масса вещества, г; $-\Delta U_{\text{общ}} = X/K$ — общее количество тепла, выделившегося в результате опыта, Дж; X — показания табло; K — постоянная шкалы, усл. ед. показаний табло/Дж; $m_{\text{в}}$ — навеска сжигаемого вещества (в вакууме), г; $q_{\text{н}}$, q_{HNO_3} , $q_{\text{бк}}$ — тепловые поправки, учитывающие соответственно теплоту сгорания хлопчатобумажной нити, теплоту образования разбавленного раствора HNO_3 из O_2 , N_2 , H_2O и теплоту сгорания бензойной кислоты, Дж. Из серии специальных опытов теплота сгорания нити определена равной $16\,330.1 \pm 4.2$ Дж/г, бензойной кислоты — $26\,442.1$ Дж/г, а теплота образования разбавленного раствора HNO_3 принята равной 59.8 кДж/моль [21].

1.3. Расчет величин T_c , $-\Delta H_c^0$ и M_s

Теплота сгорания $-\Delta U_{\text{в}}$ соединений 3–6 была установлена экспериментально, как описано в § 1.2. Перед проведением расчета величин $-\Delta H_c^0$, T_c , M_s и V_s для остальных соединений (1, 2, 7–11) были критически проанализированы их значения ΔH_f^0 , имеющиеся в литературе. Предварительный анализ показал, что

опубликованные данные по величинам энтальпии образования соединений 2, 8, 11 могут быть приняты в расчет. Для соединений 6, 7, 9, 10 экспериментальные значения ΔH_f^0 в твердой фазе [11, 13] превышали рассчитанные методом РМЗ в газовой фазе и тем самым вызывали сомнения. Поэтому оценка ΔH_f^0 для соединений 7, 9, 10 была проведена по формуле

$$\Delta H_f(\text{тв}) = \Delta H_f(\text{в газе по РМЗ}) - 0.188T_{\text{пл}} \quad [\text{кДж/моль}], \quad (1)$$

с использованием эмпирической зависимости энтальпии сублимации от температуры плавления $T_{\text{пл}}$, К [22], где ΔH_f (в газе по РМЗ) — энтальпия образования соединения в газовой фазе, рассчитанная методом РМЗ.

Литературные расчетные величины ΔH_f^0 соединений 9–11 в твердой фазе [17] близки к значениям, получаемым по формуле (1). Для соединения 1 энтальпию образования в твердой фазе также рассчитывали по формуле (1). Для соединения 6 она была заново определена в настоящей работе.

Для расчета $-\Delta H_c^0$ принимали энтальпию образования углекислого газа и воды равными соответственно $\Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{г})) = -393.509$ кДж/моль, $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -285.830$ кДж/моль [21].

Величины T_c и M_s рассчитывали с помощью программы расчета высокотемпературных химических равновесий TERRA [23], приняв для соединений 1–11 экспериментальные и рассчитанные по формуле (1) значения ΔH_f^0 , при условии, что процесс превращения — адиабатический, начальная температура 273 К, давление в камере сгорания 5 атм. Таким образом, моделировалось горение высокоэнергетического вещества как самостоятельного компонента.

2. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

2.1. Термохимические исследования

При измерении теплоты сгорания $-\Delta U_{\text{в}}$ соединений 3–6 в калориметрической бомбе в кислороде ($p_{\text{O}_2} = 2.94$ МПа, $T = 313.1$ К, $V = \text{const}$) получены следующие значения: 2844 ± 15 кДж/моль, относительная погрешность 0.5% для соединения 3 в пяти параллельных опытах при навесках $2 \div 3$ мг;

Таблица 2

Результаты расчета значений энтальпий образования и горения соединений 3–6

Номер соединения*	$-\pi$	$\Delta c_p \Delta T$	ΔnRT	$-\Delta H_c^0$, кДж/моль	$\Delta H_f^0(\kappa)$, кДж/моль
3	3.8	0.9	13.0	2828 ± 15	1140 ± 15
4	3.9	0.9	11.1	3364 ± 12	1090 ± 12
5	5.3	0.5	14.8	4179.5 ± 5.2	1424.9 ± 5.2
6	5.3	0.4	17.3	3860 ± 26	1499 ± 26

Примечание. *Номер соединения соответствует номеру в табл. 1.

3378 ± 12 кДж/моль, относительная погрешность 0.4 % для соединения 4 в шести параллельных опытах при навесках $3 \div 4$ мг; 4199.1 ± 5.2 кДж/моль, относительная погрешность 0.14 % для соединения 5 в пяти параллельных опытах при навесках 10 мг; 3881 ± 26 кДж/моль, относительная погрешность 0.7 % для соединения 6 в семи параллельных опытах при навесках 1 мг. Погрешность полученных результатов вычисляли по формуле

$$\sigma = k \sqrt{\frac{\sum x^2}{n(n-1)}}$$
 для 95%-го доверительного интервала, где x — отклонение каждого результата от среднеарифметического, n — число опытов, k — соответствующий коэффициент Стьюдента.

По результатам определения среднего значения $\Delta U_{\text{в}}$ соединений в калориметрической бомбе рассчитали теплоту сгорания соединений в стандартных условиях $-\Delta U_c^0$, принятых в термодинамике, введением поправки Уошборна π . Поправку π вычисляли по эмпирическому уравнению, приведенному в [24], в котором для соединений состава $C_a H_b N_c O_d$ вместо чисел атомов кислорода вводится сумма чисел атомов кислорода и азота:

$$\pi = 0.0126pa[-1 + 1.1(b - 2c - 2d)/(4a) - 2/p] \quad [\text{кДж/моль}],$$

где p — начальное давление кислорода в бомбе, равное 30 атм; a , b , c , d — индексы в химической формуле сжигаемого вещества.

Пересчет $-\Delta U_c^0$ на стандартную температуру (298.15 К) проводили по закону Кирхгофа с использованием величины $\Delta c_p \Delta T$, где Δc_p — разность суммарных теплоемкостей конечных продуктов сгорания и исходных соединений, а $\Delta T = 15$ К. Данные по теплоемкости конечных продуктов сгорания взяты из справочника

[20]; неизвестные значения теплоемкости изучаемых веществ оценивали по правилу Неймана — Коппа с использованием рекомендованных в [25] значений атомной теплоемкости элементов H, O, C и N.

С использованием ΔnRT , где Δn — разность чисел молей газообразных продуктов в правой и левой частях уравнения сгорания соединения, выполнен переход от $-\Delta U_c^0$ к ΔH_c^0 .

В табл. 2 приведены поправки, использованные для перехода от экспериментальных значений $\Delta U_{\text{в}}$ соединений к стандартной энтальпии сгорания по уравнению

$$\Delta H_c^0 = \Delta U_{\text{в}} + \Delta nRT - \pi - \Delta c_p \Delta T,$$

значения ΔH_c^0 реакций и вычисленные по ним и по уравнениям реакции сгорания стандартные энтальпии образования ΔH_f^0 исследуемых соединений.

2.2. Расчеты параметров азидов как диспергирующих компонентов топлив для РПД

Поскольку в РПД основным окислителем горючего является кислород заборного воздуха, то основным параметром, определяющим энергетическую эффективность топлива, является его теплота сгорания в кислороде. Поэтому наилучшим горючим из твердых соединений может быть полиэтилен и близкие к нему углеводороды (только бериллий и бор имеют более высокую теплоту сгорания на единицу массы). В РПД твердое топливо, состоящее из горючего и окислителя, размещается в отдельном газогенераторе. При горении в газогенераторе основная масса горючего газифицируется и диспергируется и далее подается в камеру дожигания, где сгорает в воздушном потоке. Именно задача газификации и диспергирования твердого топлива в процессе работы

Таблица 3

Энергетические характеристики азидов 1–11 и октогена

Номер соединения*	Формула	ΔH_f^0 , кДж/моль	ΔH_f^0 , кДж/кг	T_c , К, при 5 атм	$-\Delta H_c^0$, кДж/кг	M_s , моль/кг	V_s , м ³ /кг, при T_c
1	C ₂ N ₁₀	938.1	5 717	3 645	10 519	31.9	1.91
2	C ₃ N ₁₂	1 281.1	6 276	3 702	12 066	31.1	1.89
3	C ₄ HN ₁₁	1 140	5 612	2 998	14 073	29.7	1.46
4	C ₅ H ₂ N ₁₀	1 090	5 392	2 667	16 550	29.6	1.29
5	C ₇ N ₁₂	1 424.9	5 651	3 602	16 585	24.6	1.45
6	C ₆ N ₁₄	1 499	5 590	3 606	14 403	27	1.60
7	C ₇ N ₁₂	1 303.2	5 168	3 500	16 102	24.2	1.39
8	C ₆ N ₁₄	1 466.9	5 470	3 586	14 283	26.9	1.58
9	C ₆ H ₂ N ₂₀	1 597.7	4 511	2 654	11 990	31.1	1.35
10	C ₆ N ₂₀	1 748.8	4 965	3 505	11 675	28.9	1.66
11	C ₆ HN ₁₉	1 500.1	4 422	2 715	11 811	29.52	1.31
Октоген	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	87.45	295.3	3 077	9 474	41.9	2.11

Примечание. *Номер соединения соответствует номеру в табл. 1.

двигателя является ключевой для обеспечения максимально возможного выноса горючего из газогенератора и предотвращения шлакования сопел последнего. При этом продукты газификации могут подаваться как напрямую в камеру дожигания, так и в рубашку системы регенеративного охлаждения этой камеры с последующим дожиганием в ней. Для этой цели в состав углеводородного твердого топлива вместо окислителя или, уменьшив содержание последнего, дополнительно к нему вводят самогорящие энергетические соединения, которые вследствие экзотермических реакций будут нагревать и диспергировать топливо, а газообразные и диспергированные конденсированные продукты сгорания будут поступать в камеру дожигания. Конечно, добавление к углеводородам практически любого энергоемкого соединения снижает энергоемкость топлива, но это необходимо, ибо в противном случае потери в баллистической эффективности от невыноса горючего из газогенератора могут быть намного существеннее.

Применение в качестве добавки в топливо для РПД вместо октогена высокоэнтальпийных полиазотистых соединений 1–11 изменяет параметры ΔH_c^0 , T_c , M_s и V_s . Полученные результаты сведены в табл. 3. В ней также приведены энтальпии образования, установленные

в данной работе экспериментально для соединений 3–6, рассчитанные по формуле (1) для соединений 1, 7, 9, 10 и имеющиеся в литературе для соединений 2, 8, 11 [7, 11, 17].

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что, как и в случае незамещенных соединений пиридина ($\Delta H_f^0 = 101.2$ кДж/моль) [26], пиримидина ($\Delta H_f^0 = 143.2$ кДж/моль) [26] и триазина ($\Delta H_f^0 = 171.7$ кДж/моль) [27], стандартная энтальпия образования в ряду азидов 4, 3, 2 увеличивается с ростом числа эндоатомов азота в гетероцикле: соответственно 1090 ± 40 , 1140 ± 140 и 1281.1 кДж/моль [7]. Энергетический эквивалент замещения атома водорода на азидную группу в пиридине и пиримидине составляет около 330 кДж/моль, а для триазина эта величина равна 370 кДж/моль. Если предположить, что значение 370 кДж/моль завышено и для всех трех рассматриваемых соединений энергетический эквивалент замещения атома водорода на азидную группу должен быть одинаков и близок к 330 кДж/моль, то следует считать литературное значение $\Delta H_f^0 = 1281.1$ кДж/моль для соединения 2 завышен-

ным, оно должно быть равно 1 160 кДж/моль.

Соединение 6 получается замещением менее энергоемкой цианогруппы в соединении 5 по положению 6 на более энергоемкую азидную группу, к тому же в соединении 6 появляется одно дополнительное *орто*-взаимодействие и два дополнительных *мета*-взаимодействия азидных групп относительно соединения 5. Вследствие этого значение ΔH_f^0 для соединения 6 на 75 кДж/моль больше, чем для соединения 5.

Соединение 5 является изомером азида 7, для которого в литературе приведено значение $\Delta H_f^0 = 1\,446.4$ кДж/моль [11]. Эта величина, вероятно, завышена, так как она больше рассчитанной методом РМЗ стандартной энтальпии образования этого соединения в газовой фазе и больше, чем у соединения 5. На самом деле, напротив, энтальпия ΔH_f^0 должна быть больше у соединения 5, а не у азида 7, так как в соединении 5 имеются два повышающих величину ΔH_f^0 *орто*-взаимодействия и одно *мета*-взаимодействие азидных групп по сравнению с двумя *мета*-взаимодействиями азидных групп в азиде 7.

Анализируя данные табл. 3, можно заметить, что для всех исследованных полиазидов 1–11 значение $-\Delta H_c^0$ выше, чем у октогена, причем для соединений 4, 5, 7 — существенно выше. Для большей части исследованных полиазидов (2, 5–8, 10) значение T_c выше, чем у октогена, из них у соединений 5, 6, 8 — существенно выше.

Удельный объем газов, пропорциональный количеству молей газа M_s , выделяющихся при горении единицы массы диспергирующей добавки в отсутствие дополнительного окислителя, также должен характеризовать эффективность этой добавки. По этому показателю исследованные полиазиды уступают октогену и составляют 58 ÷ 67 % величины M_s октогена, который выделяет 41.9 молей газа на 1 кг. Несомненно, значение M_s октогена выше за счет более высокого содержания водорода (1.35 % против 0.6 % в самом богатом водородом азиде 9) и отсутствия сажи в продуктах сгорания.

Анализ полученных результатов показывает, что, судя по величинам $-\Delta H_c^0$ и T_c , азидные производные триазинов (соединения 2, 9–11) хуже проявляют себя в качестве компонентов для диспергирования топлива для РПД,

чем те же производные пиридина (соединения 4–8). Объяснить это можно тем, что величина $-\Delta H_c^0$ тем больше, чем выше доля углерода в соединении, а величина T_c — наоборот. И действительно, если рассматривать только вещества, не содержащие водорода (соединения 1, 2, 5–8, 10), то можно получить эмпирическую зависимость T_c от ΔH_f^0 и C/N:

$$T_c = 2\,762 + 0.156\Delta H_f^0 - 84.5C/N$$

(среднее отклонение 11 К),

где C/N — атомное соотношение C и N в молекуле.

Выбор наиболее эффективных компонентов в качестве диспергирующих добавок к топливам РПД следует в дальнейшем проводить с учетом влияния на эффективность РПД каждого из параметров $-\Delta H_c^0$, T_c , M_s и V_s , а также других эксплуатационных свойств добавок. Предварительные эксперименты по изучению скорости потери массы горючего (полиэтилен, полиизобутилен) от природы введенной добавки (октоген, соединение 6) при обдуве образцов горячим азотом показали, что при введении 5 % октогена в качестве добавки в состав горючего скорость потери массы возрастает на 10 ÷ 12 %, а в случае введения в горючее 5 % соединения 6 — на 65 ÷ 70 %, что подтверждает повышенную эффективность соединения 6 как диспергирующего компонента.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально определена энтальпия образования четырех гетероциклических азотсодержащих соединений из классов пиридина и пиримидина. На основе этих измерений установлен энергетический эквивалент (330 кДж/моль) замещения атома водорода азидной группой в пиридине и пиримидине.

2. Все соединения 1–11 имеют теплоту сгорания выше (вплоть до 1.7 раз), чем октоген; при горении большинства из изученных соединений 1–11 в отсутствие дополнительного окислителя достигается температура горения вплоть до $T_c = 3\,600 \div 3\,700$ К, тогда как при горении октогена она близка к 3 080 К. Меньше, чем у октогена, температура горения только у соединений, содержащих водород.

3. Количество молей выделяющихся в процессе горения газов в отсутствие дополнительного окислителя для соединений 1–11 ниже,

чем у октогена (41.9 моль/кг), и составляет $56 \div 78$ % этой величины. Удельный объем газов, выделяющихся в процессе горения соединений 1–11, составляет $61 \div 91$ % удельного объема газов, выделяющихся при горении октогена.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Сорокин В. А., Яновский Л. С., Козлов В. А.** Ракетно-прямоточные двигатели на твердых и пастообразных топливах. Основы проектирования и экспериментальной отработки. — М.: Физматлит, 2010.
2. **Александров В. Ю., Арефьев К. Ю., Воронецкий А. В.** Исследование эффективности регенеративной системы охлаждения сверхзвуковых прямоточных воздушно-реактивных двигателей на углеводородном горючем // Тепловые процессы в технике. — 2014. — Т. 6, № 11. — С. 489–495.
3. **Арефьев К. Ю., Федотова К. В., Яновский Л. С., Аверьков И. С., Байков А. В.** Исследование системы охлаждения цилиндрических каналов продуктами газификации твердых углеводородных горючих // Изв. вузов. Машиностроение. — 2017. — № 1. — С. 86–98. — DOI 10.18698/0536-1044-2017-1-86-98.
4. **Badgujar D. M., Talawar M. B., Asthana S. N., Mahulikar P. P.** Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview // J. Hazard. Mater. — 2011. — V. 151. — P. 289–305.
5. **Chapyshev S. V.** Six-membered aromatic polyazides: synthesis and application // Molecules. — 2015. — V. 20. — P. 19142–19171.
6. **Huynh M. H. V., Hiskey M. A., Chavez D. E., Naud D. L., Gilard R. D.** Synthesis, characterization, and energetic properties of diazide heteroaromatic high-nitrogen C—N compound // J. Amer. Chem. Soc. — 2005. — V. 127. — P. 12537–12543.
7. **Stull D. R.** Fundamentals of fire and explosion // Amer. Inst. Chem. Eng. Monograph Ser. — 1977. — V. 73, N 10.
8. **Ye C., Gao H., Boatz J. A., Drake G. W., Twamley B., Shreeve J. M.** Polyazidopyrimidines: high-energy compounds and precursors to carbon nanotubes // Angew. Chem. Int. Ed. — 2006. — V. 45. — P. 7262–7265.
9. **Chapyshev S. V., Chernyak A. V.** Synthesis of 2,4,6-triazidopyridine and its 3,5-diiodo derivative // Synthesis. — 2012. — V. 44. — P. 3158–3160.
10. **Chapyshev S. V., Korchagin D. V., Chernyak A. V., Aldoshin S. M.** Synthesis and structure of 3,4,5-triazidopyridine-2,6-dicarbonitrile possessing the record positive heat of formation // Mendeleev Commun. — 2017. — V. 27. — P. 116–118.
11. **Михайлов Ю. М., Чапышев С. В., Неделько В. В.** Синтез, термическая стабильность, энергетические и взрывчатые свойства цианозамещенных производных ди-, три- и тетраазидопиридинов // Изв. АН. Сер. хим. — 2009. — № 10. — С. 2034–2039.
12. **Чапышев С. В., Корчагин Д. В., Ганин Ю. В., Ушаков Е. Н.** Синтез, структура и свойства высокоэнергетического тетраазидопиридин-4-карбонитрила // Хим. гетероцикл. соедин. — 2017. — Т. 53, № 6/7. — С. 786–790.
13. **Huynh M. H., Hiskey M., Hartline E., Montoya D., Gilardi R.** Polyazido high-nitrogen compounds: hydrazo- and azo-1,3,5-triazine // Angew. Chem. Int. Ed. — 2004. — V. 43. — P. 4924–4928.
14. **Чапышев С. В., Корчагин Д. В.** Синтез, структура и свойства высокоэнергетического 4,6-дiazидо-N-(4,6-дiazидо-1,3,5-триазин-2-ил)-1,3,5-триазин-2-амин // Хим. гетероцикл. соедин. — 2017. — Т. 53, № 6/7. — С. 791–796.
15. **Губертов А. М., Миронов В. В., Голлендер Р. Г.** Процессы в гибридных ракетных двигателях. — М.: Наука, 2008.
16. **Шиховцев А. В., Байков А. В., Яновский Л. С., Пучковский И. В.** Исследование возможности охлаждения камеры сгорания прямоточного воздушно-реактивного двигателя продуктами газификации газогенератора, работающего на твердом топливе // V науч. конф. Армянского химического общества «Актуальные задачи фундаментальной и прикладной химии», Ереван, Армения. — 2017. — С. 36.
17. **Корчагин Д. В., Алдошин С. М., Черняк А. В., Чапышев С. В.** Молекулярная и кристаллическая структура 2,4,6-триазидопиримидина и его хлорзамещенного производного // Журн. структур. химии. — 2017. — Т. 58, № 3. — С. 644–649.
18. **Корчагин Д. В., Алдошин С. М., Чапышев С. В.** Рентгеноструктурное исследование 2,4,6-триазидопиридина и его 3,5-дibромзамещенного производного // Журн. структур. химии. — 2016. — Т. 57, № 6. — С. 1233–1241.
19. **Гальперин Л. Н., Колесов Ю. Р., Неганов А. С., Вишняков В. С.** Новый метод определения теплот сжигания // VIII Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике, Иваново. — 1979. — Т. 2. — С. 448.
20. **Краткий справочник физико-химических величин** / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. — М.: Химия, 1972. — С. 10–12.
21. **Термические константы веществ: справочник** / под ред. В. П. Глушко. — М.: Изд-во АН СССР, 1968. — Вып. III. — С. 26.
22. **Goebel M., Klapötke T. M.** Development and testing of energetic materials: The concept of high

- densities based on the trinitroethyl functionality // *Adv. Funct. Mater.* — 2009. — V. 19, N 3. — P. 347–365.
23. **Trusov B. G.** Program system TERRA for simulation phase and thermal chemical equilibrium // XIV Int. Symp. on Chemical Thermodynamics, St-Petersburg. — 2002. — P. 483–484.
24. **Washburn E. W.** Standard states for bomb calorimetry // *J. Res. Nat. Bur. Standards.* — 1933. — V. 10. — P. 525–558.
25. **Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф.** Термохимия. — М.: Изд-во МГУ, 1966. — Ч. II. — С. 259.
26. **Cox J. D., Pilcher G.** Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. — London: Academic Press, 1970.
27. **Pedley J. B.** Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds. V. I: Thermodynamic Research Center. — College Station, Texas. 77843-3111, USA, 1994.

*Поступила в редакцию 14/XI 2017 г.,
в окончательном варианте — 5/III 2018 г.*
