

УДК 541.11:547.235.5

## ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ DAzFF и AzNTF

Д. Б. Лемперт<sup>1</sup>, А. И. Казаков<sup>1</sup>, В. С. Санников<sup>2</sup>, А. В. Набатова<sup>1</sup>,  
Д. В. Дашко<sup>2</sup>, А. И. Степанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, lempert@icp.ac.ru

<sup>2</sup>СКТБ «Технолог», 193076 Санкт-Петербург

Экспериментально определены теплота сгорания и стандартная энтальпия образования 3,4-бис(4-азидофуразан-3-ил)фуроксана (DAzFF) и 4-азидо-4''-нитро-3,3':4',3'-терфуразана (AzNTF). Проведен термодинамический анализ эффективности этих соединений как потенциальных компонентов безметалльных смесевых твердых ракетных топлив на базе активного связующего при возможности введения дополнительно небольшой добавки окислителя с высоким содержанием кислорода, например перхлората аммония.

Ключевые слова: 3,4-бис(4-азидофуразан-3-ил)фуроксан, 4-азидо-4''-нитро-3,3':4',3'-терфуразан, теплота сгорания, энтальпия образования, смесевое твердое ракетное топливо, удельный импульс.

DOI 10.15372/FGV20190203

### ВВЕДЕНИЕ

Ряд производных 1,2,5-оксадиазола (фуразана) и 1,2,5-оксадиазола-2-оксида (фуроксана), содержащих высокоэнтальпийные или окислительные фрагменты, представляют несомненный интерес в плане их использования в качестве высокоэнергетических высокоплотных соединений [1–3].

Ранее нами было показано, что нитропроизводные тер-1,2,5-оксадиазола — 3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуразан (DNTF) и 3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуроксан (DNFF) могут стать базой для смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ) в качестве энергоемких наполнителей (рис. 1). Благодаря высокой энтальпии образования и высокой плотности DNTF и DNFF, бинарные безметалльные составы на их основе в паре с активным связующим имеют высокие расчетные значения удельного импульса ( $\approx 258$  с [4]).

Пути дальнейшего повышения энергетических характеристик этого класса соединений в СТРТ могут стать синтез и использование их более высокоэнтальпийных аналогов. Типичный синтетический прием увеличения энтальпии образования энергоемкого соединения основан на введении в структуру молекулы высокоэнтальпийной группировки, в частности азидного фрагмента. Следует отметить, что получение несимметрично замещенных производных тер-1,2,5-оксадиазола позволит ступенчато поднимать уровень энтальпии образования, при этом можно будет проследить влияние этого параметра на энергетические показатели топлива.

В данной работе рассмотрена возможность создания композиций СТРТ на основе производных DNTF и DNFF с азидными группами в качестве боковых заместителей — 3,4-бис(4-азидофуразан-3-ил)фуроксан

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН (тема «Создание высокоэнергетических материалов...») при финансовой поддержке научной программы Президиума РАН (программа № 56 «Фундаментальные основы прорывных технологий в интересах национальной безопасности», тема «Исследование новых подходов к созданию высокоэнергетических соединений повышенной эффективности»).

© Лемперт Д. Б., Казаков А. И., Санников В. С., Набатова А. В., Дашко Д. В., Степанов А. И., 2019.

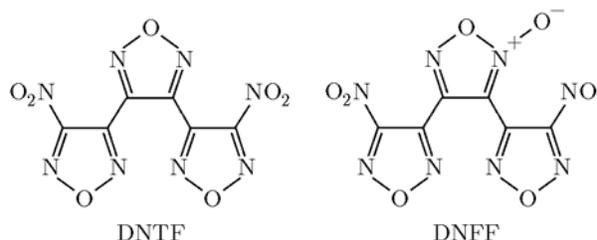


Рис. 1. Структурные формулы DNTF и DNFF

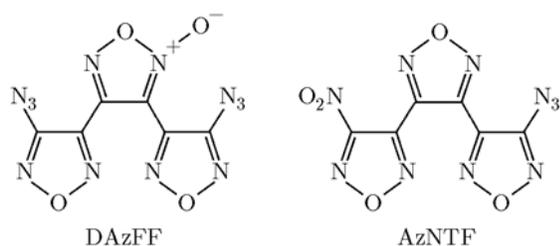


Рис. 2. Структурные формулы DAzFF и AzNTF

(DAzFF) и 4-азидо-4'-нитро-3,3':4',3'-терфуразан (AzNTF).

Следует отметить, что хотя энтальпии образования DAzFF и AzNTF (рис. 2) должны быть выше, чем у DNTF и DNFF, но у них ниже коэффициент насыщенности кислородом  $\alpha$ , поэтому заранее предсказать, будут ли эти азидозамещенные производные более энергоемкими компонентами СТРТ, трудно, тем более не зная реального значения их энтальпии образования.

DAzFF представляет собой твердое вещество с температурой плавления  $50 \div 52$  °C и плотностью монокристалла  $1.743$  г/см<sup>3</sup> [5]. В [6] описан доступный путь его синтеза путем проведения реакции нуклеофильного замещения нитрогрупп в DNFF при его обработке азидом натрия в среде ацетонитрила или ацетона.

AzNTF может быть получен окислением 4-амино-4'-азидо-3,3':4',3'-терфураза (AAzTF) пероксидом водорода в серной кислоте [7, 8]. В работе [9] в качестве альтернативного метода синтеза AzNTF была рассмотрена реакция диазотирования аминонитротерфураза (ANTF, он же LLM-175) с последующей обработкой полученной диазониевой соли водным раствором азидата натрия. Исходное, несимметрично замещенное производное терфураза получают реакцией последовательного нуклеофильного замещения нитрогрупп в DNTF на аминную, а затем азидную [9] либо получают в реакции диазотирования 3,4-бис(4-аминофуразан-3-ил)фураза (DATF) с обработкой раствора полученной диазониевой соли водным раствором азидата натрия [7].

AzNTF представляет собой твердое вещество с температурой плавления  $60.8$  °C (данные DSC), расчетная плотность монокристалла, исходя из данных рентгеноструктурного анализа, выполненного в настоящем исследова-



Рис. 3. Независимая часть структуры AzNTF

Таблица 1  
Свойства некоторых азидонитропроизводных тер-1,2,5-оксидиазола

Вещество	Температура плавления, °C	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Чувствительность	
			к удару*	к трению**, кг/см <sup>2</sup>
DAzFF	$50 \div 52$	1.743	100***	3 100***
DNTF	87	1.84	48	2 900
DNFF	110	1.85	94	2 100
AzNTF	$60 \div 61$	1.848	36***	3 150***

\*Груз массой 10 кг, падающий с высоты 25 см.

\*\*ГОСТ Р 50835-95.

\*\*\*Значения, полученные в настоящей работе.

нии, составляет  $1.848$  г/см<sup>3</sup>. Рис. 3 демонстрирует структуру AzNTF.

Введение азидных групп, как и ожидалось, снижает температуру плавления и плотность соединений, однако их чувствительность к трению остается примерно на том же уровне, что и у динитроаналогов (табл. 1).

## 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 1.1. Синтез исходных компонентов, их очистка и определение основных свойств и чистоты

Синтез AzNTF проводили новым, ранее не описанным способом, включающим в себя окисление AAzTF пероксидом водорода в серной кислоте, как в [7, 8], но с определенным изменением условий окисления. Синтез DAzFF осуществлен способом, описанным в [6]. Температура плавления образцов была измерена в капилляре, а также с использованием кало-

риметра Netzsch DSC204F1 (нагрев со скоростью 5 К/мин в потоке аргона 90 мл/мин). ИК-спектры записаны на инфракрасном фурье-спектрометре ФСМ-1201. Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР получены на спектрометре Bruker DRX-500 при использовании  $\text{DMSO-d}_6$  в качестве растворителя, химические сдвиги определены относительно сигналов растворителя (2.51 массовой доли (м.д.) для ядер  $^1\text{H}$ , 40.0 м.д. для ядер  $^{13}\text{C}$ ). Масс-спектры получены на приборах Varian MAT CH\_6 и Varian MAT CH\_111 (70 эВ). Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Perkin Elmer 2400. Чувствительность к механическим воздействиям определена согласно требованиям ГОСТ 4545-88 и ГОСТ Р 50835-95.

Поскольку степень чистоты исследуемых компонентов существенно влияет на полученный результат, нами были отработаны методы получения прецизионно чистых образцов DAzFF и AzNTF, включающие в себя пересаживание продуктов из азотной кислоты и последующую перекристаллизацию из метанола (DAzFF) или  $\text{CCl}_4$  (AzNTF). Контроль чистоты полученных соединений осуществляли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Содержание примесей не превышало 0.1 %. Анализ образцов проводился на хроматографе серии 20 с термостатом колонок и диодно-матричным детектором фирмы «Shimadzu». Колонка Luna C18(2)  $250 \times 4.6 \times 5 \mu$  («Phenomenex», США). Условия анализа: элюент — 70 % ацетонитрила + 30 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Температура термостата и детектора 40 °С; скорость подачи элюента 0.8 мл/мин.

Для AzNTF получено: температура плавления  $60 \div 61$  °С; спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ;  $\delta$ , м.д.: 160.7, 153.8, 143.5, 142.6, 139.5, 138.4; масс-спектр  $m/z$  ( $J_{\text{отн}}$ , %): 293 (2.9)  $[\text{M} + 1]^+$ , 292 (33.3)  $[\text{M}]^+$ , 46 (21)  $[\text{NO}_2]^+$ , 30 (100)  $[\text{NO}]^+$ ; ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2160 (как  $\text{N}_3$ ), 1610, 1570 (как  $\text{NO}_2$ ), 1520, 1340 (как  $\text{NO}_2$ ), 1170 (как  $\text{N}_3$ ), 1000, 980, 820; найдено, %: С 24.45, Н 0, N 48.04;  $\text{C}_6\text{N}_{10}\text{O}_5$ , вычислено, %: С 24.66, Н 0, N 47.94. Высокая чистота полученного продукта подтверждается результатами ВЭЖХ, площадь пика основного вещества 99.9 %.

Для DAzFF, синтезированного по методике, описанной в [6], получено: спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ;  $\delta$ , м.д.: 154.6, 153.9, 144.5, 138.8, 136.0, 103.4; ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2178, 2150 ( $\text{N}_3$ ), 1600, 1583, 1425, 1385 (фуразановый цикл), 1630, 1532, 1463, 1230 (фуроксановый цикл); масс-

спектр  $m/z$  ( $J_{\text{отн}}$ , %): 304 (7)  $[\text{M}]^+$ , 274 (16)  $[\text{M}-\text{NO}]^+$ , 102 (34), 88 (12), 76 (74), 62 (58), 50 (42), 38 (100)  $[\text{C}_2\text{N}]^+$ ; найдено, %: С 23.48, Н 0.01, N 55.52;  $\text{C}_6\text{N}_{12}\text{O}_4$ , вычислено, %: С 23.68, Н 0, N 55.26. Высокая чистота полученного продукта подтверждается результатами ВЭЖХ, площадь пика основного вещества выше 99.9 %.

## 1.2. Определение стандартной энтальпии образования DAzFF и AzNTF

Калориметрическое измерение энергии сгорания AzNTF и DAzFF выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В конструкции лаборатории термодинамики Института химической физики РАН [10]. Тепловое значение калориметра  $W$  определяли сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-3 производства ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева. Удельная энергия сгорания эталонного образца бензойной кислоты (ГСО 5504-90) в стандартных условиях равна  $26\,434 \pm 5$  Дж/г.

Вещества сжигали в присутствии бензойной кислоты в качестве вспомогательного вещества. Перед проведением эксперимента в бомбу вводили 1 мл дистиллированной воды для растворения азотной кислоты, образующейся в побочной реакции в процессе сгорания, и для создания давления насыщенного пара, чтобы вся образующаяся при горении вещества вода находилась в жидком состоянии. Начальное давление кислорода в бомбе составляло 2.94 МПа. По окончании опытов бомбу вскрывали и промывали дистиллированной водой. Полученный раствор титровали 0.1 н раствором гидроксида калия. По результатам анализов вводили поправку на теплоту реакции образования азотной кислоты в продуктах реакции. Образцы взвешивали на весах ВЛР-20 (погрешность 0.025 мг). Сгорание соединений в условиях бомбы было полным, т. е. без остатков несгоревшего углерода.

Энергия сгорания соединения в условиях бомбы при постоянном объеме рассчитывалась программой согласно уравнению

$$-\Delta U_b = (Q - q_{\text{HNO}_3} - q_t - q_{ba} - q_{ign})M/m_s,$$

где  $Q = W\Delta T$  — общее количество тепла, выделившегося в результате опыта;  $\Delta T$  — подъем температуры с учетом поправки на теплообмен;  $q_{\text{HNO}_3}$  — поправка на образование азотной кислоты в продуктах реакции сгорания;

$q_t$  — энергия сгорания хлопчатобумажной нити;  $q_{ign}$  — энергия поджига;  $q_{ba}$  — поправка на теплоту сгорания бензойной кислоты;  $m_s$  — масса вещества, приведенная к вакууму;  $M$  — молекулярная масса соединения. Для расчета перечисленных выше поправок использовали определенные в отдельных опытах вспомогательные данные по теплоте сгорания веществ в условиях бомбы: бензойной кислоты —  $26\,442 \pm 5$  Дж/г, хлопчатобумажной нити —  $16\,336 \pm 6$  Дж/г. Теплота образования раствора азотной кислоты в бомбе равна  $58\,000$  Дж/моль [11]. Энергия поджига во всех экспериментах составляла  $16$  Дж.

### 1.3. Алгоритм оценки энергетических характеристик смесевых твердых ракетных топлив на базе соединений DAzFF и AzNTF

Анализ энергетических возможностей СТРТ на базе изучаемых соединений проводили по алгоритму, подробно описанному в [12, 13], при этом удельный импульс  $I_{sp}$  (при соотношении давлений в камере и на срезе сопла  $p_c : p_a = 40 : 1$ ) и температуру горения  $T_c$  рассчитывали по программе термодинамических равновесий TERRA [14]. Поскольку помимо  $I_{sp}$  на баллистическую эффективность, наряду с множеством факторов, влияет и плотность СТРТ, причем вклад плотности разный на различных ступенях ракетной системы, то для сравнения использовали так называемый эффективный удельный импульс  $I_{ef}(n)$ , где  $n = 1 \div 3$  — номер ступени, определяемый по формулам [15]

$$I_{ef}(1) = I_{sp} + 100(\rho - 1.9), \quad (1)$$

$$I_{ef}(2) = I_{sp} + 50(\rho - 1.8), \quad (2)$$

$$I_{ef}(3) = I_{sp} + 25(\rho - 1.7). \quad (3)$$

В данной работе сравнивались только величины  $I_{ef}(2)$  и  $I_{ef}(3)$ , так как высокоимпульсные композиции ценны именно для верхних ступеней. Кроме того, когда идет речь о совсем новых веществах, тем более обладающих заметным уровнем чувствительности, то применять их на первых ступенях, где масса топлива кардинально больше, чем на третьей, еще рано.

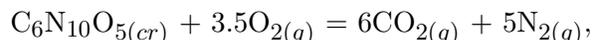
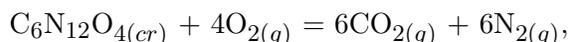
## 2. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Термодинамические параметры DAzFF и AzNTF

В табл. 2 представлены результаты по энергии сгорания DAzFF и AzNTF. Средние значения их энергии сгорания в стандартных условиях, рассчитанные с учетом поправки Уошберна [16], равны  $-\Delta U_c^0 = 3\,685.9 \pm 4.5$  и  $3\,337.6 \pm 4.6$  кДж/моль соответственно.

Погрешность полученных результатов вычисляли по формуле  $\sigma = k\sqrt{(\sum x^2)/[N(N-1)]}$  для 95%-го доверительного интервала, где  $x$  — отклонение каждого результата от среднеарифметического,  $N$  — число опытов,  $k$  — соответствующий коэффициент Стьюдента.

Реакции сгорания DAzFF и AzNTF имеют следующий вид:



где индексы  $cr$  и  $g$  относятся соответственно к кристаллическому и газообразному состоянию.

При расчетах стандартной энтальпии образования ( $\Delta H_f^0$ ) исследуемых соединений использовали известные значения следующих соединений:  $\Delta H_f^0$  ( $CO_{2(g)}$ ) =  $-393.514$  кДж/моль;  $\Delta H_f^0$  ( $H_2O_{(l)}$ ) =  $-285.830$  кДж/моль [17]. По среднему значению  $\Delta U^0$  с учетом поправки на работу расширения газов в бомбе  $\Delta nRT$  (где  $\Delta n$  — разница количества молей газа в правой и левой частях уравнения сгорания одного моля вещества) были вычислены стандартные энтальпии сгорания  $\Delta H_c^0$  и образования  $\Delta H_f^0$  соединений: DAzFF —  $\Delta H_c^0 = -3\,666.2 \pm 4.5$  кДж/моль,  $\Delta H_f^0 = 1\,305.1 \pm 4.5$  кДж/моль; AzNTF —  $\Delta H_c^0 = -3\,319.1 \pm 4.6$  кДж/моль,  $\Delta H_f^0 = 958.0 \pm 4.6$  кДж/моль. При сопоставлении полученных значений  $\Delta H_f^0$  для DAzFF и AzNTF с ранее определенными  $\Delta H_f^0$  для DNFF и DNTF [4] найден энергетический инкремент замещения нитрогруппы на азидную группу в фуразановом цикле, составляющий в среднем  $316$  кДж/моль, что близко к величине инкремента аналогичного замещения  $—NO_2$  на  $—N_3$  в тринитроэтаноле [18, 19]. В табл. 3 сопоставлены энергетические и окислительные свойства изученных соединений.

Таблица 2

Удельная энергия сгорания DAzFF и AzNTF

№ п/п	$m_s$ , г	$Q$	$q_t$	$q_{HNO_3}$	$q_{ba}$	$-\Delta U_b$ , Дж/г	$-\Delta U_c^0$ , кДж/моль
		Дж					
DAzFF, $W = 5436.6 \pm 0.6$ Дж/К							
1	0.10189	10695.6	34.2	26.7	9379.1	12166.6	3688.2
2	0.10110	10640.1	38.1	29.0	9324.7	12189.2	3695.1
3	0.10140	10674.6	38.2	26.4	9363.3	12137.1	3679.2
4	0.10075	10775.5	36.0	27.7	9471.4	12153.1	3684.1
5	0.10151	10721.8	35.7	28.0	9414.7	12092.0	3665.5
6	0.10166	10905.6	37.4	29.7	9587.3	12149.8	3683.1
AzNTF, $W = 5465.1 \pm 0.8$ Дж/К							
1	0.10172	10659.5	37.3	28.7	9414.1	11436.9	3330.2
2	0.10292	10733.1	29.7	28.0	9479.9	11460.9	3337.3
3	0.10198	10555.5	40.3	29.5	9298.8	11483.1	3343.9
4	0.10201	10686.6	35.8	27.7	9440.4	11437.2	3330.5
5	0.10189	10676.0	36.0	29.2	9423.9	11491.9	3346.4
6	0.10098	10687.9	37.2	29.5	9448.0	11460.4	3337.2

Таблица 3

Основные параметры, от которых зависят энергетические характеристики ракетных топлив на базе исследуемых соединений

Соединение, брутто-формула	$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	$\Delta H_f^0$ , кДж/кг	$\alpha = 2O/(4C + H)$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$Q_{max}$ , кДж/кг*
DNFF [5] $C_6N_8O_8$	$634.5 \pm 1.2$	2032.9	0.67	1.84	7083
DNTF [4] $C_6N_8O_7$	$661.1 \pm 2.6$	2232.6	0.58	1.855	6891
DAzFF $C_6N_{12}O_4$	$1305.1 \pm 4.5$	4291.1	0.33	1.743	6883
AzNTF $C_6N_{10}O_5$	$958.0 \pm 4.6$	3279.4	0.42	1.848	6653

\* $Q_{max}$  — максимальная теплота взрывного превращения (тепловой эффект, если весь водород молекулы окисляется до воды, оставшийся кислород превращается в  $CO_2$ , а оставшийся углерод остается в виде сажи).

## 2.2. Энергетические возможности AzNTF и DAzFF как основных компонентов СТРТ

Как было указано выше, в нашей работе [4] описаны энергетические возможности DNFF и DNTF и показано, что из-за высокой энтальпии  $\Delta H_f^0$  и относительно низкого коэффициента  $\alpha$  их оптимально можно использовать в композициях на базе активного связующего

(АС), причем введение алюминия практически не повышает энергетику, а только существенно увеличивает температуру горения  $T_c$ : даже при введении малых (до 5 ÷ 6 %) добавок алюминия значения  $T_c$  уже превышают предельно допустимые (3700 ÷ 3800 К). В составах без металла достигаются следующие значения: для составов с DNTF  $I_{sp} \leq 258$  кгс·с/кг,

$I_{ef}(3) \leq 260$  кгс·с/кг, для составов с DNFF  $I_{sp} \lesssim 256$  кгс·с/кг,  $I_{ef}(3) \lesssim 257$  кгс·с/кг. Переход от DNTF и DNFF к AzNTF и тем более к DAzFF с существенным ростом  $\Delta H_f^0$  (что положительно влияет на  $I_{sp}$ ) и с одновременным снижением коэффициента обеспеченности кислородом  $\alpha$  (что негативно сказывается на  $I_{sp}$ ) требует значительного изменения принципа компоновки рецептуры СТРТ: необходимо повысить содержание кислорода пусть даже введением неорганического низкоэнтальпийного окислителя, например перхлората аммония (ПХА) ( $\Delta H_f^0 = -2500$  кДж/кг). Были изучены композиции АС ( $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$ ;  $\Delta H_f^0 = -757$  кДж/кг;  $\rho = 1.49$  г/см<sup>3</sup> [20]) + ПХА + высокоэнтальпийный компонент (AzNTF, DAzFF, DNTF или DNFF). При этом объемная доля АС была фиксированной — 19 (об.) % (это примерно  $15 \div 16$  (мас.) %), чтобы сравнивать композиции с примерно близкими физико-механическими свойствами отвержденных составов и реологическими свойствами неотвержденной топливной массы. При меньших объемных долях связующего очень трудно достигнуть удовлетворительных характеристик композиций по этим параметрам. Для сравнения такие же расчеты проводили с такими же трехкомпонентными рецептурами, содержащими в качестве высокоэнтальпийного компонента октоген вместо AzNTF, DAzFF, DNTF или DNFF. Результаты представлены на рис. 4, 5.

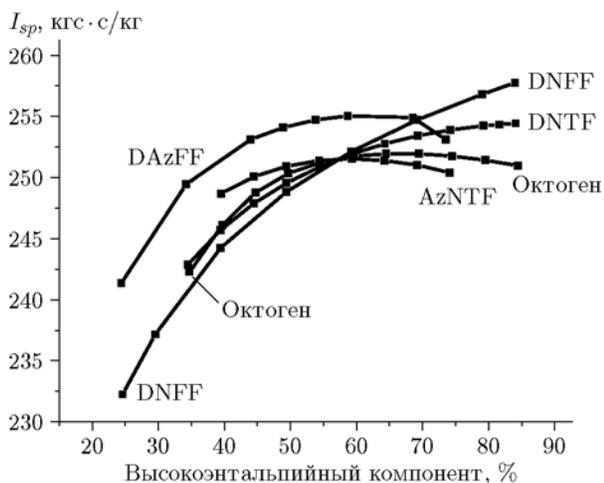


Рис. 4. Удельный импульс композиций АС 19 % (об.) + ПХА + высокоэнтальпийный компонент

Видно, что компоненты с  $\Delta H_f^0 > 2000$  кДж/кг и с  $\alpha > 0.58$  (это DNFF и DNTF) не нуждаются в добавках ПХА для достижения оптимальной величины  $I_{sp}$ , в то время как октоген, имея практически то же значение  $\alpha$ , но существенно более низкое значение  $\Delta H_f^0$ , уже нуждается в добавке ПХА, чтобы ненамного повысить  $I_{sp}$ . Значительно более высокоэнтальпийные DAzFF и AzNTF, к тому же и с существенно более низким коэффициентом  $\alpha$  требуют добавки ПХА для повышения  $I_{sp}$ .

Вид кривых зависимости  $I_{ef}(2)$  и  $I_{ef}(3)$  качественно похож на кривую зависимости  $I_{sp}$  от содержания высокоэнтальпийного компонента, но тут наложены поправки на плотность, поэтому если более плотный октоген (1.90 г/см<sup>3</sup>)

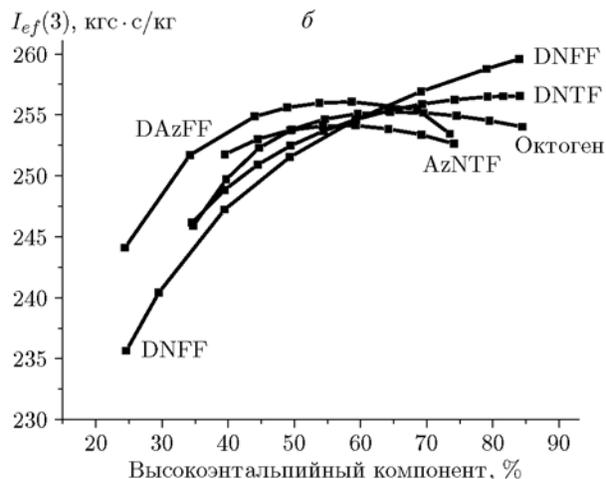
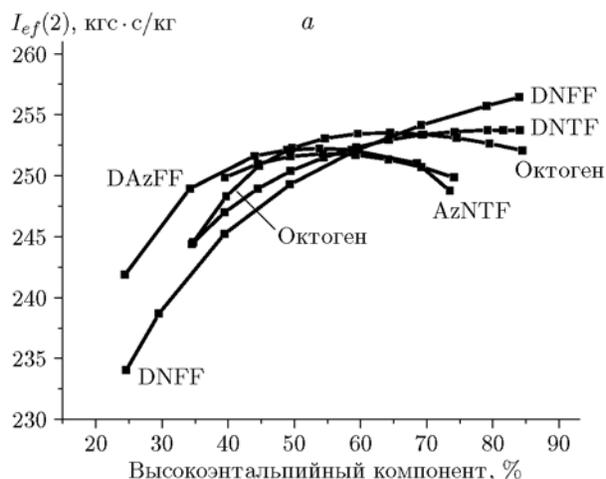


Рис. 5. Эффективные удельные импульсы  $I_{ef}(2)$  (а) и  $I_{ef}(3)$  (б) композиций АС 19 % (об.) + ПХА + высокоэнтальпийный компонент

Таблица 4

Энергетические характеристики безметалльных композиций СТРТ,  
содержащих ПХА, высокоэнтальпийный компонент, активное связующее в количестве  $\approx 19$  (об.) %

АС, % (мас.)	ПХА, % (мас.)	Высокоэнтальпийный компонент		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_c$ , К	$I_{sp}$ , кгс·с/кг	$I_{ef}(2)$ , кгс·с/кг	$I_{ef}(3)$ , кгс·с/кг
		наименование	% (мас.)					
15.9	10	AzNTF	74.1	1.789	3 543	250.4	249.8	252.6
15.8	15		69.2	1.794	3 530	251.0	250.7	253.4
15.7	25		59.3	1.804	3 490	251.5	251.7	254.1
15.65	30		54.35	1.808	3 460	251.4	251.8	254.1
15.55	40		44.45	1.818	3 390	250.1	251.0	253.0
16	0	DNFF	84	1.773	3 737	257.8	256.4	259.6
15.95	5		79.05	1.778	3 680	256.8	255.7	258.8
15.85	15		69.15	1.789	3 585	254.7	254.1	256.9
16.5	10	DAzFF	73.5	1.713	3 580	253.1	248.8	253.4
16.45	15		68.55	1.722	3 580	254.9	251.0	255.5
16.3	25		58.7	1.741	3 535	255.0	252.1	256.1
16.2	30		53.8	1.751	3 510	254.7	252.2	256.0
16.1	35		48.9	1.760	3 475	254.1	252.1	255.6
15.9	0	DNTF	84.1	1.785	3 700	254.4	253.7	256.6
15.9	2.5		81.6	1.788	3 680	254.3	253.7	256.5
15.8	5		79.2	1.790	3 655	254.2	253.7	256.5
15.8	10		74.2	1.794	3 611	253.9	253.6	256.2
15.7	15		69.3	1.799	3 570	253.4	253.4	255.9
15.55	0	Октоген	84.45	1.822	3 174	251.0	252.1	254.0
15.5	5		79.5	1.825	3 200	251.4	252.6	254.5
15.5	10		74.5	1.827	3 220	251.8	253.1	254.9
15.5	15		69.5	1.829	3 233	251.9	253.4	255.2
15.5	20		64.5	1.831	3 240	251.9	253.5	255.2
15.4	25		59.6	1.834	3 238	251.7	253.4	255.1
15.4	30		54.6	1.836	3 230	251.2	253.0	254.6

по величине  $I_{sp}$  только немного выигрывал у AzNTF, то по величине  $I_{ef}(3)$  он выигрывает уже существенно, а по величине  $I_{ef}(2)$  заметно выигрывает еще и у наименее плотного DAzFF и вплотную приближается к DNTF. Наиболее высокие энергетические характеристики показывает DNFF. Из табл. 4, где приведены данные по небольшой части рассчитанных рецептур, видно, что значения  $T_c$  во всех рецептурах

вполне приемлемые, лишь в исключительных случаях они превышают 3 700 К и никогда не превышают 3 740 К (наиболее энергоемкий состав с DNFF).

Из данных, представленных в табл. 4 и на рис. 4, 5, видно, что высокоэнтальпийные DAzFF и AzNTF в композициях без металла весьма эффективны, несмотря на очень низкое содержание кислорода. DAzFF позволяет до-

стигнуть больших значений  $I_{ef}(3)$ , чем это может обеспечить октоген, AzNTF — на том же уровне, что и октоген; DAzFF энергетически близок к DNTF и немного ( $2.0 \div 2.5$  кгс·с/кг) уступает DNFF.

Максимальная теплота взрывного превращения  $Q_{\max}$  (см. табл. 3) в достаточной мере может быть индикатором чувствительности для молекулярных соединений с  $\alpha < 1$  [21–23]. Из табл. 3 видно, что только у AzNTF значение  $Q_{\max}$  немного (на  $\approx 40$  кДж/кг) ниже, чем у октогена (6 695 кДж/кг), у DAzFF и DNTF — немного выше (примерно на 190 кДж/кг), но DNFF имеет  $Q_{\max}$  примерно на 390 кДж/кг выше, чем октоген. Если сравнивать с максимальной теплотой взрыва CL-20 ( $Q_{\max} = 6\,862$  кДж/кг), то у AzNTF значение  $Q_{\max}$  существенно меньше, у DAzFF и DNTF значения близки, а у DNFF на  $\approx 180$  кДж/кг выше, чем у CL-20.

Следует отметить, что на баллистическую эффективность, помимо удельного импульса  $I_{ef}(n)$ , влияет множество других параметров ракетного топлива, например температура в камере сгорания, показатель чувствительности скорости горения к давлению, поэтому приведенные оценки, базирующиеся только на величине  $I_{ef}(n)$ , следует рассматривать грубо приближенными и относиться к ним с осторожностью.

## ВЫВОДЫ

1. Экспериментально установлены значения теплоты сгорания и стандартной энтальпии образования: для 3,4-бис(4-азидофуразан-3-ил)фуроксана (DAzFF) —  $\Delta H_c^0 = -3\,666.2 \pm 4.5$  кДж/моль,  $\Delta H_f^0 = 1\,305.1 \pm 4.5$  кДж/моль, для 4-азидо-4''-нитро-3,3':4',3'-терфуразана (AzNTF) —  $\Delta H_c^0 = -3\,319.1 \pm 4.6$  кДж/моль,  $\Delta H_f^0 = 958.0 \pm 4.6$  кДж/моль соответственно.

2. Показано, что для создания безметаллических составов смесевых твердых ракетных топлив на базе AzNTF или DAzFF следует использовать активные связующие и вводить дополнительно небольшую добавку окислителя с высоким содержанием кислорода, например перхлорат аммония. Такие композиции показывают равные или даже более высокие энергетические показатели, чем подобные композиции на базе октогена.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Sheremetev A. B., Pivina E. S. Nitrofurazanyl moiety as an alternative to picryl one for high energy materials construction // Proc. 27th Int. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, Germany, June 24–28, 1996. — P. 30/1–30/13.
2. Agrawal J. P. High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics. — Weinheim: Wiley-VCH, 2010. — P. 110.
3. Астратъев А. А., Степанов А. И., Дашко Д. В., Санников В. С. Успехи в химии производных трис-1,2,5-оксадиазола // Изв. СПбГТИ(ТУ). — 2013. — Т. 7. — С. 4–15.
4. Казаков А. И., Дашко Д. В., Набатова А. В., Степанов А. И., Лемперт Д. Б. Термохимические и энергетические характеристики DNTF и DNFF // Физика горения и взрыва. — 2018. — Т. 54, № 2. — С. 27–38.
5. Zhou Y., Wang B., Zhu C., Li J., Chen Z., Lian P., Zhang Z. Synthesis, characterization and crystal structure study on 3,4-Bis(4'-azidofurazano-3'-yl)furoxan // Chin. J. Org. Chem. — 2010. — V. 30, N 7. — P. 1044–1050.
6. Степанов А. И., Астратъев А. А., Дашко Д. В., Спиридонова Н. П., Мельникова С. Ф., Целинский И. В. Синтез линейных и циклических соединений, включающих 3,4-бис-(фуразан-3-ил)фуроксанный фрагмент // Изв. АН. Сер. Химия. — 2012. — № 5. — С. 1019–1034.
7. Astrat'ev A., Sannicov V., Stepanov A., Dashko D. Synthesis and properties of 4-azido derivatives of [3,3':4',3'']-ter-1,2,5-oxadiazole // Proc. of Int. Seminar «New Trends in Research of Energetic Materials», Pardubice, Czech Republic. — 2014. — P. 58–69.
8. Астратъев А. А., Дашко Д. В., Санников В. С., Степанов А. И. Получение и химические свойства производных (4'-R-фуразан-3'-ил)-(4''-нитрофуразан-3''-ил)фуразана // Успехи в специальной химии и химической технологии: тр. Всерос. науч.-техн. конф., посвященной 80-летию основания инженерного химико-технологического факультета РХТУ им. Д. И. Менделеева. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, ДеЛи плюс, 2015. — С. 35–41.
9. Астратъев А. А., Степанов А. И., Санников В. С., Дашко Д. В. Синтез и некоторые химические свойства 4''-нитро-3,3':4',3''-тер-1,2,5-оксадиазол-4-амин // Журн. орг. химии. — 2016. — Т. 52, № 8. — С. 1201–1209.
10. Иноземцев Я. О., Воробьев А. Б., Иноземцев А. В., Матюшин Ю. Н. Калориметрия энергоемких соединений // Горение и взрыв. — 2014. — № 7. — С. 260–270.
11. Кирпичев Е. П., Зюзин И. Н., Авдони В. В., Рубцов Ю. И., Лемперт Д. Б. Стандартные энтальпии образования алкокси-NNO-азоксисоединений // Журн. физ. химии. — 2006. — Т. 80, № 9. — С. 1543–1546.

12. **Алдошин С. М., Лемперт Д. Б., Гончаров Т. К., Казаков А. И., Согласнова С. И., Дорофеенко Е. М., Плишкин Н. А.** Энергетические возможности СТРТ на основе бимолекулярных кристаллов, содержащих CL-20 // Изв РАН. Сер. Химия. — 2016. — № 8. — С. 2018–2024.
13. **Lempert D., Nechiporenko G., Manelis G.** Energetic characteristics of solid composite propellants and ways of energy increasing // Centr. Eur. J. Energ. Mater. — 2006. — V. 3, N 4. — P. 73–80.
14. **Трусов Б. Г.** Программная система Тегга для моделирования фазовых и химических равновесий // Тез. докл. XIV междунар. конф. по химической термодинамике. — СПб.: НИИ Химии СПбГУ, 2002. — С. 483.
15. **Павловец Г., Цуцуран В.** Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. — М.: Изд-во Министерства обороны, 2009.
16. **Experimental Thermochemistry.** V. I / F. D. Rossini (Ed.). — New York, 1956.
17. **Термические константы веществ** / под ред. В. П. Глушко. — М.: Изд-во АН СССР, 1965.
18. **Matyushin Y. N.** Energy of interaction NO<sub>2</sub>-groups in nitroderivatives methane and ethane // Proc. 31st Int. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2000. — P. 51.
19. **Пепекин В. И., Матюшин Ю. Н., Хисамутдинов Г. Х., Соловецкий В. И., Файнзильберг А. А.** Термические свойства альфа-азидополинитроалканов и энергия диссоциации C—N<sub>3</sub>-связи в органических азидах // Хим. физика. — 1993. — Т. 12. — С. 1399–1403.
20. **Лемперт Д. Б., Шереметев А. Б.** Энергетические возможности нитропроизводных азо- и азоксифуразанов как компонентов смесевых ракетных топлив // Химия гетероцикл. соединений. — 2016. — Т. 52, № 12. — С. 1070–1077.
21. **Корсунский Б. Л., Денисаев А. А.** Об энергетике возбуждения взрыва // Докл. АН. — 2008. — Т. 420, № 2. — С. 193–195.
22. **Пепекин В. И., Корсунский Б. Л., Денисаев А. А.** Возбуждение взрыва твердых ВВ при механическом воздействии // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 5. — С. 101–105.
23. **Пепекин В. И., Матюшин Ю. М., Губина Т. В.** Энтальпия образования фуразантетразиндиоксида // Хим. физика. — 2011. — Т. 30, № 2. — С. 42–45.

*Поступила в редакцию 21.11.2017.  
После доработки 07.02.2018.  
Принята к публикации 14.02.2018.*

---