УДК 541.11:547.235

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГКОПЛАВКОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ MTNP/DNTF И ЕЕ СВОЙСТВА

Y. Kou¹, X.-L. Song¹, K.-G. Guo¹, Y. Wang²

¹School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China songxiaolan00@126.com

²School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China wangyi528528@aliyun.com

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведено исследование эвтектических смесей 1-метил-3,4,5-тринитропиразола (MTNP) с 3,4-бис(3-нитрофуразан-4-ил)фуроксаном (DNTF) с разным молярным соотношением компонентов, построены фазовые диаграммы температура плавления — состав, а также энтальпия плавления — состав. Из полученных фазовых диаграмм определен состав эвтектической смеси с самой низкой температурой плавления, и проведено исследование этой смеси MTNP/DNTF методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, дифрактометрии, инфракрасной спектроскопии с фурье-преобразованием, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, термогравиметрии совместно с масс-спектрометрией. Также была исследована механическая чувствительность эвтектической смеси и рассчитаны ее детонационные характеристики. Результаты показали, что в смеси с самой низкой температурой плавления соотношение компонентов MTNP/DNTF составляет 70.3/29.7, а температура плавления этой эвтектической смеси равна 78.9 °C, что очень близко к температуре плавления TNT. Исходные компоненты MTNP и DNTF могут быть смешаны с получением эвтектической смеси, характеризующейся самой низкой температурой плавления, при этом не происходит химического взаимодействия между компонентами, действуют лишь определенные межмолекулярные силы. Продуктами термического разложения являются H₂O, NO, N₂O и CO₂. Эвтектическая смесь с самой низкой температурой плавления также характеризуется более низкой механической чувствительностью и отличными детонационными характеристиками. Таким образом, эвтектическая смесь с самой низкой температурой плавления может стать заменой плавленым взрывчатым веществам на основе ТИТ для применений в оружии и снаряжении.

Ключевые слова: МТNP, DNTF, эвтектика, термодинамика, чувствительность.

DOI 10.15372/FGV20220108

ВВЕДЕНИЕ

Плавленые взрывчатые вещества на основе TNT в настоящее время наиболее широко используются в оружии и снаряжении [1]. Однако у них есть ряд недостатков, например, низкая энергия, низкая плотность, неудовлетворительные детонационные характеристики и механические свойства, высокая токсичность [2–5]. За прошлые десятилетия исследователи усовершенствовали методы синтеза многих легкоплавких взрывчатых веществ, но названные проблемы так и не удалось решить. Большое внимание уделяется легкоплавкой эвтектике [6, 7]. Взрывчатым веществом с большой энергией и низкой температурой плавления является 1-метил-3,4,5-тринитропиразол (MTNP) [8], температура его плавления (91.5 °C) близка к температуре плавления TNT [9]. Это новое азотсодержащее гетероциклическое соединение характеризуется большой энтальпией образования и хорошими детонационными характеристиками, а также достаточно высокой плотностью, экологической безопасностью [10], низкой чувствительностью к удару и к воспламенению [11]. Поэтому предполагается, что это соединение сможет заменить плавленые взрывчатые вещества на основе TNT [12–15]. Материал с высокой плотностью 3,4-бис(3-нитрофуразан-

[©] Kou Y., Song X.-L., Guo K.-G., Wang Y., 2021.

4-ил)фуроксан (DNTF) является представителем уже четвертого поколения новых высокоэнергетических взрывчатых веществ с низкой температурой плавления и высокой скоростью детонации. Это соединение может использоваться в дополнительных детонаторах [16] и в качестве носителя при литье из расплава смешанных взрывчатых веществ для увеличения энергии продукта [17]. Более того, DNTF характеризуется низким риском при синтезе, процесс синтеза несложен, вещество устойчиво, имеет отличный показатель уровня безопасности, и в целом его характеристики лучше, чем у октогена (HMX), и близки к характеристикам CL-20 [18]. Анализ морфологии кристаллов показывает, что компактность и литейные свойства чистого DNTF лучше, чем у 1.3.3-тринитроазедитина (TNAZ) [19]. Ключом к инженерным применениям этого соединения будет решение проблемы его высокой чувствительности [20]. К счастью, смешение MTNP с DNTF для получения эвтектики может существенно уменьшить чувствительность DNTF. Поэтому в работе используются MTNP и DNTF в качестве сырья для получения эвтектической смеси, обладающей такими преимуществами, как высокая энергия, малая чувствительность и низкая температура плавления. Однако для приготовления эвтектических смесей путем плавления нужна довольно высокая температура, что снижает характеристики безопасности процесса, и поэтому выбор температуры является сложным вопросом. Кроме того, применение этого метода дает неравномерное смешивание веществ, что может вызывать различие характеристик образцов, приготовленных в разное время. Другой метод заключается в использовании растворителя и нерастворяющего вещества — антирастворителя и состоит в том, чтобы полностью растворить исходные вещества в органическом растворителе, тщательно перемешать, а затем вылить раствор в нерастворяющее вещество для получения осадка. Эвтектические смеси, приготовленные этим методом, позволяют сделать экспериментальный процесс более безопасным и получить более однородные и стабильные продукты [21–23]. В данной работе этот метод растворителя — антирастворителя использовался для смешивания MTNP с DNTF с целью получения высокоэнергетической и малочувствительной замены плавленым взрывчатым веществам на основе TNT.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

1.1. Материалы

Исходный МТNР получен в Северном университете Китая (Таіуuan, China). Чистота продукта, проверенная методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), оказалась выше 98 % [9]. Впервые синтез МТNР был проведен авторами [24, 25]. Исходный DNTF получен в Институте современной химии (Xian, China). Чистота продукта также была проверена методом ДСК и оказалась выше 99 % [15]. Впервые синтез DNTF был описан в работе [26].

1.2. Приготовление легкоплавкой эвтектической смеси

МТПР и DNTF смешивали в молярном соотношении 0/1, 1/3, 1/2, 2/3, 1/1, 3/2, 2/1, 3/1, 1/0, так чтобы общая масса составляла 2 г. Полученные образцы помещали в ацетон в нужном количестве и размешивали стеклянной палочкой для ускорения их растворения. После этого раствор медленно, по каплям вводили в водный раствор, непрерывно вращающийся под действием помпы до прекращения образования осадка. Наконец образец отфильтровывали с отсасыванием и высушивали методом вымораживания.

1.3. Методы

Для исследования термического разложения образцов использовали синхронный термоанализатор (Shimadzu Corporation, Япония). Скорость нагрева 20 °С/мин, масса образца 5 ± 0.2 мг, исследование проводили в керамическом тигле. Калибровку осуществляли в соответствии с рекомендациями производителя прибора. Методом ДСК получали фазовые диаграммы T-X и H-X (где T — температура плавления, X — состав, H — энтальпия плавления), затем определяли долю эвтектической смеси с низшей температурой плавления. Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Кристаллическую фазу анализировали методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра D8 ADVANCE (Brooker ASX GmbH, Германия, Си K_{α} -излучение, напряжение на труб-

Таблица 1

ке 40 кВ, ток 30 мА). Молекулярные структуры исходных веществ и легкоплавкой эвтектической смеси исследовали методом инфракрасной спектроскопии (American Thermo Fisher Scientific Nicolet 6700). Рентгенофазовый анализ поверхности трех образцов проводили при помощи рентгеновского фотоэлектронного спектроскопа (ULVACPHI). Продукты термического разложения изучали на термогравиметрическом анализаторе со скоростью нагрева 10 °C/мин. В соответствии с процедурами 601.3 и 602.1 из GJB772А-97 [27] чувствительность образцов проверяли при помощи измерителя чувствительности к удару WL-1 (масса нагрузки 2.5 кг, 35 ± 0.3 мг вещества) и измерителя чувствительности к трению WM-1 $(66 \pm 1^{\circ}, 2.45 \text{ MПa}, 20 \pm 0.3 \text{ мг})$. Взрывчатые свойства образцов вычисляли с использованием программы EXPLO5.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Определение самой легкоплавкой эвтектики

Результаты исследования образцов методом ДСК со скоростью нагрева 20 °С/мин приведены на рис. 1. Образцы с молярным соотношением исходных компонентов 0/1, 1/3, 1/2, 2/3, 1/1, 3/2, 2/1, 3/1, 1/0 (MTNP/DNTF) обозначены как 1–9. Из рис. 1 видно, что у образцов 7, 8 эндотермический пик только один, тогда как у большинства образцов эндотермических пиков два, так что самая легкоплавкая эвтектическая смесь должна иметь молярное соотношение исходных компонентов между значениями, соответствующими образцам 7 и 8 на рис. 1, 6. Для решения этой проблемы и разделения кривой ДСК образцов 7 и 8 на пики

-	Точки пла	вления смесей	
с различным м	молярным	соотношением	компонентов

MTNP/DNTF	Температура эндотермического пика, °С		
	первый пик	второй пик	
0/1		115.82	
1/3	75.37	107.87	
1/2	77.34	104.34	
2/3	78.12	100.62	
1/1	78.75	97.25	
3/2	79.30	87.80	
2/1	77.94	83.94	
3/1	78.51	86.01	
1/0		90.91	

было применено программное обеспечение для разделения пиков. Температуры двух эндотермических пиков образцов с указанием молярных долей исходных компонентов приведены в табл. 1.

Первый эндотермический пик в табл. 1 соответствует температуре плавления эвтектики, второй — температуре плавления оставшихся компонентов. Фазовая диаграмма T-X, показывающая зависимость температуры плавления от соотношения компонентов, приведена на рис. 2. Данные на этом рисунке подтверждают, что самая легкоплавкая эвтектика характеризуется соотношением компонентов 70.3/29.7, а температура плавления составляет 78.9 °C, что очень близко к температуре плавления TNT.



Рис. 1. Кривые ДСК образцов MTNP/DNTF с различным молярным соотношением исходных компонентов



Рис. 2. Фазовая диаграмма температура плавления — состав композиции MTNP/DNTF

Из кривых ДСК можно определить энтальпию плавления различных компонентов (ΔH_i) по эвтектическому пику, а общую энтальпию плавления системы (ΔH) можно определить по площади пика плавления [23, 26, 28, 29]. Результаты приведены в табл. 2. Видно, что энтальпия компонентов ΔH_i вначале возрастает, а затем уменьшается, при этом общая энтальпия ΔH продолжает убывать. Таким образом, можно построить фазовую диаграмму Н-Х для MTNP/DNTF в соответствии с данными из табл. 2. Результаты показаны на рис. 3. Видно, что отношение компонентов для самой легкоплавкой эвтектики составляет 70/30, что соответствует результату, полученному из фазовой диаграммы T-X, а также подтвержда-

Таблица 2 Данные ДСК для системы MTNP/DNTF

MTNP/DNTF	ΔH_i	ΔH
0/1	0	75.94
1/3	23.83	72.71
1/2	31.23	71.92
2/3	38.65	70.90
1/1	47.83	70.43
3/2	58.50	68.9
2/1	64.00	68.28
3/1	55.83	66.66
1/0	0	64.08



Рис. 3. Фазовая диаграмма энтальпия плавления — состав композиции MTNP/DNTF

ет правильность разделения пиков на фазовой диаграмме T-X.

2.2. Характеристики самой легкоплавкой эвтектической смеси

Из фазовых диаграмм Т-Х и Н-Х следует, что самая легкоплавкая эвтектическая смесь MTNP/DNTF имеет соотношение компонентов 70.3/29.7. Эту эвтектику исследовали при помощи энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Из энергодисперсионных спектров следует, что на поверхности самой легкоплавкой эвтектической смеси присутствуют только элементы C, N и O. Xoтя методом ЭДРС нельзя определить присутствие водорода, элементный состав исходных компонентов свидетельствует о наличии водорода в самой легкоплавкой эвтектике. Содержание элементов, определенное методом ЭДРС, показано в табл. 3. Видно, что массовое и атомное соотношения трех элементов очень близки к соотношениям для исходных компонентов МТПР и DNTF. Никаких других элементов методом ЭДРС не обнаружено. Следовательно, никаких примесей не было привнесено в ходе экспериментов [30–32].

Исследование образцов исходного MTNP, исходного DNTF и самой легкоплавкой эвтектики проводили методом рентгеновской дифракции. Результаты приведены на рис. 4, *a*. Видно, что эвтектика дает сильные дифракционные пики на 11.75, 13.05, 14.95, 16.75, 18.3, 21.1, 22.65, 23.5, 24.2, 24.9, 25.9, 28.05, 32°. Дифракционные пики самой легкоплавкой эвтекидентификация химических связей в трех

Таолица
Теоретический элементный состав,
опрелеленный метолом ЭЛРС

3

Элемент	Массовая доля, %	Атомная доля, $\%$
С	56.65	62.96
Ν	7.40	7.05
О	35.95	29.99
Всего	100.00	100.00

тики на 13.05, 14.95, 16.75, 18.3, 21.1, 22.65, 24.9, $25.9, 28.05, 32^{\circ}$ соответствуют пикам MTNP. Однако дифракционные пики на 13.05, 18.3, 21.1, 24.9, 25.9° немного сдвинуты. Пики самой легкоплавкой эвтектики на 11.75, 16.75, 21.1, 23.5, 24.2, 28.05° соответствуют дифракционным пикам DNTF, но положения всех пиков характеризуются небольшими отклонениями. В частности, дифракционный пик смеси MTNP/DNTF на 11.75° существенно слабее, чем на 11.85° в DNTF. Характеристические пики смеси на 16.75, 21.1, 28.05° демонстрируют наложение пиков исходных компонентов [31]. В соответствии с теорией рентгеновской дифракции сильная дисперсия рентгеновских лучей приводит к ослаблению и уширению пиков с уменьшением размера кристаллов. Поэтому можно заключить, что изменение пиков эвтектики связано с уменьшением размера частиц в продукте. Кроме того, к изменению характеристических пиков приводит также появление межмолекулярных взаимодействий [29].

Определение молекулярной структуры и

образцах проводились методом ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием. Спектры показаны на рис. 4, б. В спектре MTNP пик поглощения с волновым числом $k = 2889 \text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям связей С—Н в метильной группе CH₃. Типичные колебательные пики на 1539 и 1340 см⁻¹ относятся к колебаниям — NO₂ [33]. Для DNTF пики на 1564, 1355, 908 см⁻¹ указывают на присутствие группы NO₂ в молекулярной структуре. Интенсивные пики на 1640, 1586, 1564, 1516 см⁻¹ отнесены к связям в фуразановом кольце. Пики на 1516 и 1447 см^{-ї} также относятся к валентным колебаниям фуроксана [34]. В спектре самой легкоплавкой эвтектической смеси MTNP/DNTF присутствуют интенсивные пики на 908, 1340, 1355, 1447, 1539, 1516, 1564, 1586, 1640, 2899 см⁻¹. Пики на 1340, 1539, 2889 см⁻¹ относятся к колебаниям групп — NO₂ и С—Н в МТNР. Пики на 1564, 1355, 908 с \tilde{m}^{-1} отнесены к колебаниям группы — NO₂ в DNTF, пики на 1640, 1586, 1564, 1516 см⁻¹ — к колебаниям связей в фуразановом кольце DNTF, пики на 1516 и 1447 см⁻¹ к колебаниям фуроксана в DNTF. На основании этих результатов можно заключить, что функциональные группы в эвтектической смеси те же, что и в исходных компонентах. Это означает, что при приготовлении эвтектической смеси не происходит химического взаимодействия между исходными компонентами MTNP и DNTF, новых химических связей не обнаружено [32, 35].



Рис. 4. Дифрактограммы (a) и ИК-спектры (б) исходного МТNP, исходного DNTF и самой легкоплавкой эвтектики МTNP/DNTF



Рис. 5. Рентгеновские фотоэлектронные спектры исходных МТNP (*a*), DNTF (*б*) и самой легкоплавкой эвтектики МTNP/DNTF (*b*). Рентгеновские фотоэлектронные спектры высокого разрешения C1s (*z*-*d*), N1s (*ж*-*u*) и O1s (*к*-*м*) образцов

Результаты исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показаны на рис. 5: на рис. 5,*a*-*e* — типичные сигналы С, N, O, на рис. 5,*z*-*e* — спектр C1s. Для самой легкоплавкой эвтектики MTNP/DNTF спектр C1s состоит из восьми пиков, из которых пики на 287, 286.38, 285.7, 284.38, 284.28 эВ отнесены к связям C=N, C—NO₂, C—N, C—C, С=С в МТNР, а пики на 288.13, 287.58 и 284.58 эВ — к связям С=N, С—NO₂, С—С в DNTF [36]. Спектры N1s образцов приведены на рис. 5,ж-и. В спектре N1s для самой легкоплавкой эвтектики МТNP/DNTF выделено семь пиков: на 406.93, 406.52, 405.13, 402.33, 401.78, 401.58, 400.78 эВ. Пики на 406.52, 402.33, 401.78, 400.78 эВ отнесены к связям



Рис. 6. Результаты анализа методом TГ-MC самой легкоплавкой эвтектики MTNP/DNTF

С—NO₂, С—N, N—N, С=N в МТNР, а пики на 406.93, 405.13, 401.58 эВ — к связям N—O, С—NO₂, С=N в DNTF [37]. На рис. 5, κ -м показаны спектры O1s образцов МТNР, DNTF и самой легкоплавкой эвтектики. Для эвтектики МТNP/DNTF пики с энергиями E = 535.48 и 533.38 эВ отнесены к связям N—O и —NO₂ в DNTF, пик с энергией E = 532.78 эВ отнесен к —NO₂ в МТNР [38]. Из этих данных можно заключить, что исходные компоненты МТNР и DNTF образовали однородную смесь и на ее поверхности не появилось никаких новых химических связей [31, 39, 40].

2.3. Термический анализ

Методом термогравиметрии совместно с масс-спектрометрией (ТГ-МС) при скорости нагрева 10 °С/мин изучались продукты термического разложения самой легкоплавкой эвтектической смеси. На рис. 6,*a* приведены кривые ТГ и ДТГ, на рис. 6,*б* — масс-спектры продуктов. Из рис. 6,*a* видно, что разложение начинается при 157.21 °С, а до этого оно практически не идет [41]; при 206.71 °С скорость разложения увеличивается и достигает максимума при 254.61 °C; при температуре 267.81 °C разложение завершается [30, 33]. Из рис. 6, *a* также видно, что при уменьшении скорости разложения до минимума на кривой ТГ наблюдается минимальное значение. На рис. 6, *б* присутствуют ионные пики с m/z = 18 (интенсивность ионного пика $1.63 \cdot 10^{-11}$ пА), 30 ($8.55 \cdot 10^{-11}$ пА) и 44 ($7.57 \cdot 10^{-11}$ пА). Возможными продуктами разложения являются соответственно H₂O, NO и N₂O + CO₂ [25, 37]. Эти продукты отнесены к разложению C—NO₂ и множеству последующих реакций [41].

2.4. Энергетические характеристики

Механическую чувствительность определяли для исходных образцов MTNP, DNTF и самой легкоплавкой эвтектики [27, 42, 43]. Детонационные характеристики вычисляли при помощи программы EXPLO5 [44, 45], одной из наиболее точных в настоящее время. Результаты приведены в табл. 4. Видно, что чувствительность к трению и к удару у MTNP ниже, чем у DNTF, детонационные характеристи-

Таблица 4

Образец	Чувствительность		Скорость,	Теплота,	Давление,	Температура,
Соразец	к удару, см (H_{50})	к трению, % (66 °C)	м/с	кДж/кг	ГПа	К
MTNP	74.65	84	8544.41	5620.20	32.48	4016.75
DNTF	51.24	100	9451.62	6581.19	42.85	5061.34
MTNP/DNTF	62.03	76	8845.44	5969.10	35.28	4347.79

Механическая чувствительность и детонационные характеристики системы MTNP/DNTF

ки MTNP также хуже. Соединение DNTF показало отличные детонационные свойства, но высокую чувствительность к трению и удару, что характерно для всех высокоэнергетических материалов. Чувствительность эвтектической смеси к трению и удару оказалась ниже по сравнению с характеристиками исходных материалов, особенно чувствительность к трению. Детонационные характеристики смеси находятся между значениями соответствующих компонентов, что полностью отражает свойства эвтектик: механическая чувствительность существенно уменьшается в случае небольшого уменьшения детонационных параметров [29]. Вышеописанные результаты показывают, что самая легкоплавкая эвтектическая смесь MTNP/DNTF обладает высокой энергией и низкой чувствительностью, что удовлетворяет требованиям к современному вооружению.

выводы

Эвтектическая смесь MTNP/DNTF была получена методом растворителя — антирастворителя. Соотношение компонентов в эвтектической смеси с низшей температурой плавления определялось методом фазовых диаграмм. Были изучены структура и свойства эвтектической смеси с низшей температурой плавления. Методом энергодисперсионной спектроскопии установлено, что элементы этой эвтектической смеси соответствуют элементам в исходных компонентах, т. е. при приготовлении смеси в нее не были внесены примеси. Дифракционные исследования показали, что в эвтектической смеси между MTNP и DNTF существует межмолекулярное взаимодействие, приводящее к сдвигу дифракционных пиков. Методами инфракрасной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что исходные компоненты МТПР и DNTF могут образовывать однородную смесь, и при этом не появляются новые химические связи, т. е. не происходит химического взаимодействия. Результаты термогравиметрии совместно с масс-спектрометрией подтвердили, что продуктами термического разложения являются только H₂O, NO, N₂O и СО2. Исследование механической чувствительности трех образцов и расчет их детонационных характеристик показали, что самая легкоплавкая эвтектическая смесь, приготовленная методом растворителя — антирастворителя, характеризуется высокой энергией и малой

чувствительностью, что удовлетворяет требованиям для оружейных применений. Поэтому смесь можно рекомендовать в качестве замены плавленым взрывчатым смесям на основе TNT.

Исследование проведено при финансовой National Natural Science Foundation of China (Grant No.: 51676082).

ЛИТЕРАТУРА

- Wang Q. H. A new melt-cast explosive formulation // Chin. J. Energ. Mater. — 2004. — V. 12, N 1. — P. 46–55.
- 2. Jiang Q. L., Wang H., Luo Y. M., Wang W., Wang H. X., Gao J., Zhao K. Study on properties of melt-cast explosive of lowest eutectic mixture TNAZ/DNTF // Initiators Pyrotech. — 2014. — V. 3. — P. 42–45.
- Zheng B. H., Luo G., Shu Y. J., Wang P. S. Research status and prospect of melt-cast explosive // Chem. Ind. Eng. Prog. — 2013. — V. 32, N 6. — P. 1341–1345.
- Thiboutot S., Brousseau P., Ampleman G., Pantea D., Sébastien C. Potential use of CL-20 in TNT/ETPE-based melt cast formulations // Propell., Explos., Pyrotech. — 2008. — V. 33, N 2. — P. 103–108. — DOI: 10.1002/prep.200700223.
- Smith D. L., Thorpe B. W. Fracture in the high explosive RDX/TNT // J. Mater. Sci. — 1973. — V. 6, N 5. — P. 757–759. — DOI: 10.1007/BF00561228.
- Tan Y. W., Liu Y. C., Yang Z. W., Ren S. G. The current research of the melt-cast explosive // Shandong Chem. Ind. — 2011. — V. 40, N 5. — P. 22–24.
- Meng J. J., Zhou L., Cao T. T., Wang Q. H. Research progress of 2,4-Dinitroanisolebased melt-cast explosives // Chin. J. Energ. Mater. — 2020. — V. 28, N 1. — P. 13–24. — DOI: 10.11943/CJEM2018359.
- 8. Li Y. J., Cao D. L., Li Y. X. Synthesis and characterization of 1-methyl-3,4,5trinitropyrazoles // Chin. J. Explos. Propell. — 2013. — V. 36, N 3. — P. 28–30.
- Guo H. J., Cao D. L., Li, Y. X. Prospect on studying 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole synthesis // Yunnan Chem. Technol. — 2018. — V. 45, N 5. — P. 68–90.
- Ravi P., Gore G. M., Sikder A. K., Tewari S. P. Thermal decomposition kinetics of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole // Thermochim. Acta. — 2012. — V. 528, N 2. — P. 53–57. — DOI: 10.1016/j.tca.2011.11.001.
- Ravi P., Reddy C. K., Saikia A., Gore G. M., Sikder A. Nitrodeiodination of polyiodopyrazoles // Propell., Explos., Pyrotech. 2012. V. 37, N 2. P. 167–171. DOI: 10.1002/prep.201000079.

- Tao W. C. Synthesis and properties of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole(MTNP). — Beijing: Beijing Inst. Technol., 2016.
- Guo H. J., Cao D. L., Dang X., Chai X. X., Fan L. H., Li Y. X. Crystallization thermodynamics of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole // Chin. J. Energ. Mater. — 2018. — V. 26, N 6. — P. 511– 516.
- Grimmett M. R., Lim K. Dinitration of 1methylpyrazole: 1-methyl-3,4-dinitropyrazole // Aust. J. Chem. — 1978. — V. 31, N 3. — P. 689– 691.
- Li J. S., Chen J. J., Hwang C. C., Lu K. T., Yeh T. F. Study on thermal characteristics of TNT based melt-cast explosives // Propell., Explos., Pyrotech. — 2019. — V. 44, N 10. — P. 1270– 1281. — DOI: 10.1002/prep.201900078.
- 16. Ren X. N., Heng S. Y., Shao Y. H., Liu Z. R., Zhang G., Wang X. H., Han F. The binary phase diagram and eutectic system for DNTF/PETN // Chin. J. Energ. Mater. 2009. V. 17, N 4. P. 455–458.
- 17. Zou Z. P., Zhao F. Q., Zhang M., Tian J., Wang X. F. Research progress of 3,4dinitrofurazanfuroxan performances and its applications // Explos. Mater. — 2019. — V. 48, N 4. — P. 11–16.
- Zheng W., Wang J. N. Review on 3,4bisnitrofurazanfuroxan (DNTF) // Chin. J. Energ. Mater. — 2006. — V. 14, N 6. — P. 463– 466.
- 19. Wang Q. H., Zhang Y. A., Jin D. Y. Energy and castibility of DNTF explosive // Chin. J. Explos. Propell. — 2004. — V. 27, N 4. — P. 14–16.
- 20. Wang H., Wang Q. H., Huang W. B., Luo Y. M., Wang H. X. Shock sensitivity of DNTF reduced by using DNAN // Chin. J. Energ. Mater. — 2010. — V. 18, N 4. — P. 435–438.
- Chu F., Deng P., Fan X., Ma D. H. Application of solvent-non-solvent method in energetic materials // Chem. Propell. Polym. Mater. — 2010. — V. 6, N 3. — P. 38–41.
- 22. Zhang Y. X., Lu C. X., Liu D. B. Preparation of RDX microcrystals with nanometer size by recrystallization // Chin. J. Explos. Propell. 2005. V. 28, N 1. P. 49–51.
- Shang L. L. Experimental study on recrystallization thinning and gradation HNS by solvent antisolvent. — Taiyuan: North Univ. China, 2007.
- Herve G. Dinitropyrazole derivatives, their preparation, and energetic compositions comprising them: Patent, Int. Publ. No WO 2008 152525 A2. — 2008.
- Hervé G., Roussel C., Graindorge H. Selective preparation of 3,4,5-trinitro-1H-pyrazole: A stable all-carbon-nitrated arene // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49, N 18. P. 3177–3181. DOI: 10.1002/anie.201000764.
- 26. Sheremetev A. B., Ivanova E. A., Spiridonova N. P., Melnikova S. F., Tselinsky

I. V., Suponitsky K. Y., Antipin M. Y. Desilylative nitration of C,N-disilylated 3-amino-4-methylfurazan // J. Heterocycl. Chem. — 2005. — V. 42. — P. 1237–1242. — DOI: 10.1002/jhet.5570420634.

- GJB722A-97. Military Standard of People's Republic of China: Explosive Test Method. — Beijing: Commission of Science, Techonology and Industry for National Defense of the PRC, 1997.
- Liu C. L., Song X. L., Huang H., Wang Y., Liu S. Binary phase diagram and eutectic system for DNAN/PETN // J. Acad. Armored Force Eng.. — 2019. — V. 33, N 2. — P. 65–89.
- Liu Z. R. Thermal Analysis of Energetic Materials. Beijing: National Defense Industry Press, 2009.
- Kou Y., Song X. L., Liu L. X., Wang Y., Liu C. L., Guo K. G. Preparation and properties of DNAN/TNAZ minimum eutectic mixture // Chin. J. Explos. Propell. — 2020. — V. 43, N 5. — P. 531–536.
- Zhang M., Wang Y., Song X. L., Luo T. T. Preparation and characterization of NC/PETN nanocomposite // J. Ordnance Equip. Eng. — 2018. — V. 39, N 12. — P. 182–186.
- 32. Song X. L., Wang Y., Song Z. Y., Song D., An C. W., Wang J. Y., Zhang J. L. Preparation of CL-20/DNT cocrystal explosive and study on its performance // Chin. J. Explos. Propell. — 2016. — V. 39, N 1. — P. 23–27.
- Luo T. T., Wang Y., Huang H., Shang F. F., Song X. L. An electrospun preparation of the NC/GAP/Nano-LLM-105 nanofiber and its properties // Nanomater. — 2019. — V. 9, N 6. — P. 854–869. — DOI: 10.3390/nano9060854.
- 34. **Guo H. J.** Study on Synthesis Process and Performance of 1-Methyl-3,4,5-trinitropyrazole. — Taiyuan: North Univ. China, 2018.
- 35. Zhou Y. S., Wang B. Z., Li J. K., Zhou C., Hu L., Chen Z. Q., Zhang Z. Z. Study on synthesis, characterization and properties of 3,4bis(4'-nitrofurazano-3'-yl)furoxan // Acta Chim. Sin. — 2011. — V. 69, N 14. — P. 1673–1680.
- 36. Wang Y., Luo T. T., Song X. L., Shang F. F. Electrospinning preparation of NC/GAP/submicron-HNS energetic composite fiber and its properties // ACS Omega. — 2019. — V. 4, N 10. — P. 14261–14271. — DOI: 10.1021/acsomega.9b01909.
- 37. Lin Z. Y., Waller G. H., Liu Y., Liu M. L., Wong C. P. 3D nitrogen-doped graphene prepared by pyrolysis of graphene oxide with polypyrrole for electrocatalysis of oxygen reduction reaction // Nano Energy. 2013. V. 2, N 2. P. 241–248. DOI: 10.1016/j.nanoen.2012.09.002.
- 38. Shin W. G., Han D., Park Y., Hyun H. S., Sung H.G., Sohn Y. K. Combustion of boron particles coated with an energetic polymer material // Korean J. Chem. Eng. — 2016. — V. 33, N 10. — P. 3016–3020.

- 39. Lin C. M., Gong F. Y., Yang Z. J., Pan L. P., Liu S. J., Li J., Guo S. Y. Bio-inspired fabrication of core@shell structured TATB/polydopamine microparticles via in situ polymerization with tunable mechanical properties // Polym. Test. — 2018. — V. 68. — P. 126– 134.
- Beard B. C., Sharma J. Early decomposition chemistry of NTO, (3-Nitro-1,2,4-Triazol-5-One) // J. Energ. Mater. 1993. V. 11, N 4-5. P. 325–343.
- 41. Ren X. N., Liu Z. R., Wang X. H., Zhao F. Q., Heng S. Y. Investigation on the flash thermolysis of 3,4-dinitrofurazan-furoxan by T-jump/FTIRspectroscopy // Acta Phys.-Chim. Sin. — 2010. — V. 26, N 3. — P. 547–551. — DOI: 10.3866/PKU.WHXB20100236.
- 42. Song X. L., Guo K. G., Wang Y., Li F. S. Characterization and properties of $F_{2602}/GAP/CL-20$ energetic fibers with high energy and low sensitivity prepared by the electrospinning method // ACS Omega. — 2020. — V. 5. — P. 11106–11114. — DOI: 10.1021/acsomega.0c01043.

- 43. Wang Y., Song X., Li F. S. Thermal behavior and decomposition mechanism of ammonium perchlorate and ammonium nitrate in the presence of nanometer triaminoguanidine nitrate // ACS Omega. — 2019. — V. 4, N 1. — P. 214–225. — DOI: 10.1021/acsomega.8b02515.
- Sućeska M. Evaluation of detonation energy from EXPLO5 computer code results // Propell., Explos., Pyrotech. — 1999. — V. 24, N 5. — DOI: 10.1002/(SICI)1521-4087(199910)24:5<280::AID-PREP280>3.0.CO;2-W.
- 45. Sućeska M. Calculation of detonation parameters by EXPLO5 computer program // Mater. Sci. Forum. — 2004. — V. 465-466. — P. 325-330. — DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.465-466.325.

Поступила в редакцию 01.02.2021. После доработки 09.04.2021. Принята к публикации 21.04.2021.