

УДК 541.11:547.235.5

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ DNTF И DNFF

А. И. Казаков¹, Д. В. Дашко², А. В. Набатова¹, А. И. Степанов²,
Д. Б. Лемперт¹

¹Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, lempert@icp.ac.ru

²СКТБ «Технолог», 193076 Санкт-Петербург

Проведено исследование бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуразана (DNTF) и 3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуроксана (DNFF) в качестве потенциальных компонентов смесевых твердых ракетных топлив. Экспериментально определены значения их теплоты сгорания и энтальпии образования. Рентгеноструктурный анализ показал, что кристаллы DNTF и DNFF ортогональные, одной и той же пространственной группы $P2_12_12_1$. Показано, что DNTF и DNFF малоэффективны в ракетных топливах с углеводородным связующим, но для композиций без алюминия с активным связующим можно легко обеспечить при использовании DNTF удельный импульс 254.5 с при давлении в камере сгорания и на срезе сопла соответственно 40 и 1 атм и при плотности 1.77 г/см³, а в случае DNFF — 258 с при плотности 1.79 г/см³.

Ключевые слова: бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуразан (DNTF), 3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуроксан (DNFF), энтальпия образования, кристаллическая структура, смесевое твердое ракетное топливо, удельный импульс.

DOI 10.15372/FGV20180203

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы достигнут существенный прогресс в синтезе высокоэнтальпийных полиазотистых энергоемких соединений, среди которых очевидна перспективность структур, включающих в себя азот- и кислородсодержащие гетероциклы [1]. Особый интерес в этой связи представляют нитропроизводные 1,2,5-оксадиазола, известные как нитрофуразаны и нитрофуроксаны. С одной стороны, ароматичность оксадиазольного цикла обеспечивает определенную термическую устойчивость энергонасыщенных соединений, а с другой — планарность ароматической системы приводит к увеличению плотности соединения. Кроме того, фуроксаны и фуразаны, в отличие от большинства прочих кислородсодержащих гетероциклических соединений, содержат «активный кислород», который не связан с атомами углерода или водорода и, следовательно, способен к

их окислению с высвобождением энергии.

Как правило, производные 1,2,5-оксадиазола рассматриваются как компоненты взрывчатого вещества (ВВ) — их высокая энтальпия образования и высокая плотность обеспечивают высокие детонационные характеристики. Однако совсем немного работ посвящено исследованию этого класса соединений как основных наполнителей смесевых твердого ракетного топлива (СТРТ) [2]. Естественно, что если использовать такие соединения в качестве компонентов СТРТ, то надо компоновать рецептуру совсем другим образом, нежели это делают при использовании таких окислителей, как перхлорат аммония (ПХА) или аммониевая соль динитратовой кислоты (АДНА). Это следствие того, что при наличии в рецептуре большой доли высокоэнтальпийных соединений композиция уже не нуждается в таком энергетическом компоненте, как Al [3], а тот факт, что высокоэнтальпийные полиазотистые энергоемкие соединения содержат мало водорода (а зачастую и не содержат его вообще), ведет к недопустимому росту температуры горения [4]. В одной из последних работ в этой области рассмотрены нитропроизводные азо- и

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках программы № 31 Президиума РАН «Фундаментальные основы технологий двойного назначения в интересах национальной безопасности» (тема «Исследование новых подходов к созданию высокоэнергетических соединений повышенной эффективности»).

© Казаков А. И., Дашко Д. В., Набатова А. В.,
Степанов А. И., Лемперт Д. Б., 2018.

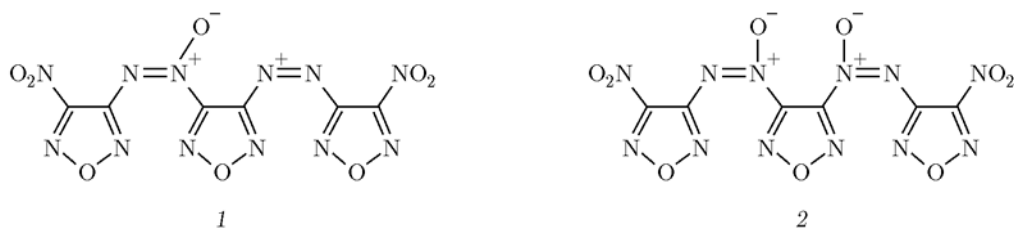


Рис. 1. Структурные формулы 3-нитро-4-(((4-нитрофуразан-3-ил)-NNO-азокси)-фуразан-3-ил)-ONN-азокси)-фуразана (1) и 3-нитро-4-(((4-нитрофуразан-3-ил)-NNO-азокси)-фуразан-3-ил)дiazенил)фуразана (2)

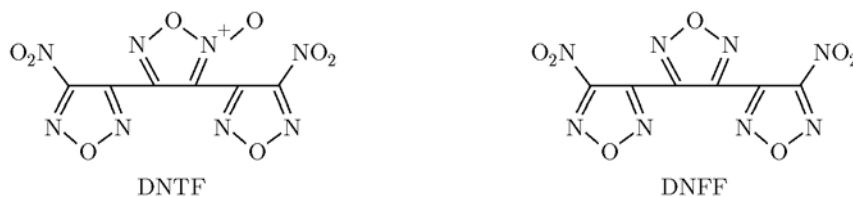


Рис. 2. Структурные формулы 3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуразана (DNTF) и 3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуроксана (DNFF)

азоксипроизводных фуразанов [5] и показано, что такие представители этого класса, как 3-нитро-4-(((4-нитрофуразан-3-ил)-NNO-азокси)-фуразан-3-ил)-ONN-азокси)-фуразан или 3-нитро-4-(((4-нитрофуразан-3-ил)-NNO-азокси)-фуразан-3-ил)дiazенил)фуразан (соответственно 1 и 2 на рис. 1), могут стать основой для создания простых бинарных композиций на базе активных связующих с достижением удельного импульса $265 \div 266$ с при плотности $1.73 \div 1.81$ г/см³.

Настоящее исследование посвящено анализу энергетических возможностей динитропроизводных тер-1,2,5-оксадиазола: 3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуразана (DNTF), отличающегося от соединений 1 и 2 отсутствием азо- и азоксимостиков между фуразановыми кольцами, и 3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуроксана (DNFF), который отличается от DNTF тем, что одно из фуразановых колец заменено фуроксановым (рис. 2).

1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА DNTF И DNFF

DNFF впервые был получен в начале 70-х годов XX в. в СКТБ «Технолог» ЛТИ им. Ленсовета (г. Санкт-Петербург). Однако схема синтеза и описание его свойств были опубликованы в малодоступном отчете и на

протяжении последующих 35 лет, несмотря на привлекательные энергетические характеристики, DNFF оставался известным только узкому кругу российских специалистов. Появление в 2002 г. сведений о свойствах DNFF [6] привело к качественному скачку в развитии химии энергоемких производных трис-1,2,5-оксадиазола [7]. Синтез трифуразанового аналога DNFF — 3,4-бис(4-нитрофуразан-3-ил)фуразана (DNTF) также впервые был осуществлен в СКТБ «Технолог» [8, 9]. В работе [10] сообщается о синтезе этого соединения в США под аббревиатурой DNFF-1 (LLM-172).

Синтез DNFF и DNTF [11, 12] основан на доступной сырьевой базе — динитриле малоновой кислоты. Схема синтеза представлена на рис. 3. Благодаря низкой температуре плавления и сравнительно низкой чувствительности к механическим воздействиям (табл. 1), DNFF и DNTF могут использоваться в качестве основы для плавких ВВ. Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что чувствительность DNFF к трению — на уровне октогена, а у DNTF существенно ниже.

Для точных оценок энергетических характеристик топлив и их баллистической эффективности необходимо знать энтальпию образования и плотность их отдельных компонентов. Приведенные в литературе данные по максимальной плотности монокристаллов DNFF

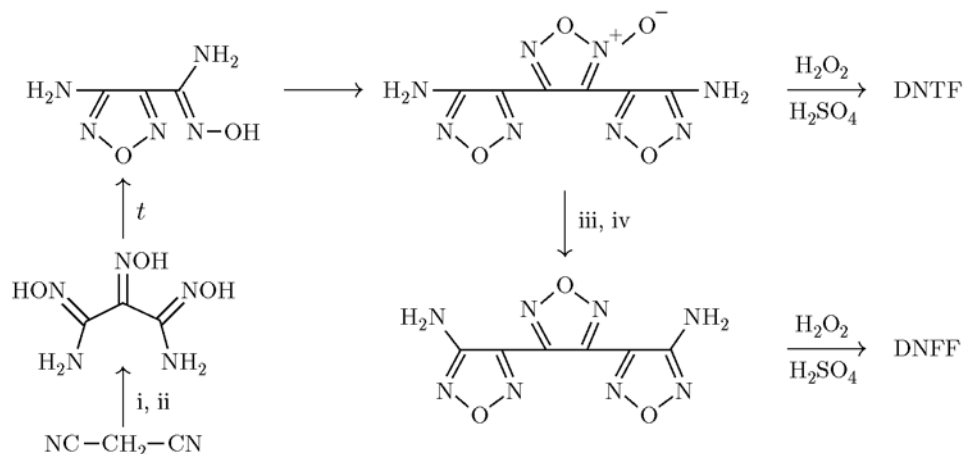


Рис. 3. Синтез DNFF и DNTF:

i — NaNO_2 , AcOH ; ii — $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, NaOH ; iii — H_2 , Pd/C , $i\text{-PrOH}$; iv — Ac_2O , NaOH , H_2O

Таблица 1
Некоторые характеристики DNFF и DNTF

Соединение	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Чувствительность	
		к удару (10 кг, 25 см), количество взрывов, %	к трению, предел отказов, МПа
DNFF	110	94	210
DNTF	87	48	290
TNAZ*	101	32	290
Октоген	279	100	200

*1,3,3-тринитроазетидин.

и DNTF, рассчитанной по данным рентгеноструктурного анализа, несколько противоречивы. Например, в случае DNFF разброс значений находится в диапазоне $1.875 \div 1.937 \text{ г/см}^3$: 1.875 (293 К) [13, 14]; 1.875 (150 К) [15]; 1.920 (120 К) [16]; 1.937 [17–19]. Максимальные значения плотности DNFF, вероятно, относятся к результатам, полученным при пониженной температуре. Значение 1.875 г/см^3 наиболее отвечает истинному значению плотности DNFF при комнатной температуре [20]. Аналогичный разброс имеет место и в случае DNTF: 1.867 [21], 1.837 [22], 1.839 г/см^3 (296 К) [23].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ DNFF И DNTF

Данные по энтальпии образования DNFF немного расходятся: $\Delta H_f^0 = 644.3$ [17, 24] и

657.23 кДж/моль [25, 26]. Для DNTF $\Delta H_f^0 = 627.6 \text{ кДж/моль}$ [21, 27]. Для уточнения этих важных характеристик нами были проведены эксперименты по определению теплоты сгорания и рентгеноструктурный анализ образцов DNFF и DNTF.

Поскольку чистота исследуемых компонентов оказывает существенное влияние на полученный результат, были отработаны методы получения прецизионно чистых образцов DNFF и DNTF. Для удаления примесей мы использовали перекристаллизацию продуктов из 70%-й азотной кислоты с последующей перекристаллизацией из дихлорэтана (для DNFF) и CCl_4 (для DNTF). Контроль чистоты полученных соединений осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Использовался хроматограф 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: DNTF — элюент 75 % ацетонитрила + 25 % H_2O , температура термостата и детектора $40 ^\circ\text{C}$; DNFF — элюент 85 % ацетонитрила + 15 % H_2O , температура термостата и детектора $40 ^\circ\text{C}$. Анализ хроматограмм (рис. 4) показал, что содержание примесей в образцах DNTF и DNFF не превышает 0.1 %, что свидетельствует о высокой чистоте исследуемых образцов.

Калориметрическое измерение энергии сгорания DNFF и DNTF выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В конструкции лаборато-

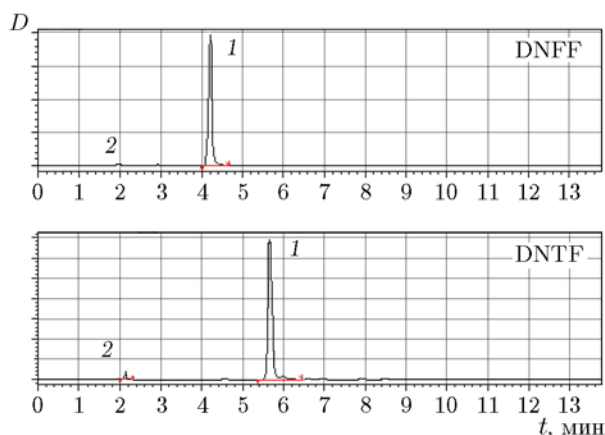


Рис. 4. Хроматограммы DNFF и DNTF. D — оптическая плотность:

1 — основное вещество, 2 — примесь

рии термодинамики Института химической физики РАН [28]. Определение теплового значения калориметра осуществляли сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-3 производства ВНИИ метрологии им. Д. И. Менделеева. Энергия сгорания эталонного образца бензойной кислоты (ГСО 5504 90) в стандартных условиях равна $26\,434 \pm 5$ Дж/г.

Вещества сжигали с применением 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 с погрешностью 0.025 мг. Сгорание соединений в условиях бомбы было полным, без остатков несгоревшего углерода или иных углеродистых соединений.

Энергия сгорания вещества в условиях бомбы при постоянном объеме рассчитывалась программой по уравнению

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

где m_s — масса вещества, приведенная к ва-

кууму, $Q = W\Delta T$ — общее количество тепла, выделившегося в результате опыта, W — тепловое значение калориметра, ΔT — подъем температуры с учетом поправки на теплообмен, q_{HNO_3} — поправка на образование азотной кислоты в продуктах реакции сгорания, q_t — энергия сгорания хлопчато-бумажной нити, q_{ign} — энергия поджига, q_{ba} — поправка на теплоту сгорания бензойной кислоты, M — молекулярная масса соединения. Для расчета перечисленных выше поправок использовали вспомогательные данные по теплоте сгорания веществ в условиях бомбы, определенные в отдельных опытах: для бензойной кислоты — $26\,442.1 \pm 5.2$ Дж/г, хлопчато-бумажной нити — $16\,336.4 \pm 6.3$ Дж/г. Теплота образования раствора азотной кислоты в бомбе равнялась $58\,000$ Дж/моль [29]. Энергия поджига во всех экспериментах 16 Дж.

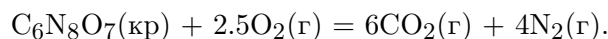
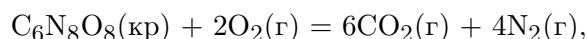
В табл. 2 представлены результаты по энергии сгорания DNFF и DNTF. Средние значения энергии сгорания DNFF и DNTF в стандартных условиях, рассчитанные с учетом поправки Уошберна [30], равны $-\Delta U^0 = 3\,015.3 \pm 1.2$ и $3\,040.7 \pm 2.6$ кДж/моль соответственно.

Погрешность полученных результатов вы-

числяли 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 DNFF и DNTF имеют вид:



При расчетах стандартных энтальпий образования ΔH_f^0 исследуемых соединений использовали следующие значения известных соединений: $\text{CO}_2(\text{г})$ — $\Delta H_f^0 = -393.514$ кДж/моль, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ — $\Delta H_f^0 = -285.830$ кДж/моль [31].

По среднему значению ΔU^0 с учетом поправки на работу расширения газов в бомбе ΔnRT были вычислены стандартные энтальпии сгорания ΔH_c^0 и образования ΔH_f^0 соединений:

$$\begin{aligned} \text{DNFF: } \Delta H_c^0 &= -2\,995.5 \pm 1.2 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta H_f^0 &= 634.5 \pm 1.2 \text{ кДж/моль;} \end{aligned}$$

Таблица 2

Энергии сгорания DNFF и DNTF

$m_s, \text{ г}$	Q	q_t	q_{HNO_3}	q_{ba}	$-\Delta U, \text{ Дж/г}$	$-\Delta U^0, \text{ кДж/моль}$
	Дж					
DNFF, $W = 5436.6 \pm 0.6 \text{ Дж/К}$						
0.79018	21061.2	48.8	113.2	13231.2	9683.9	3015.6
0.80795	21290.5	44.7	103.2	13307.2	9678.0	3013.8
0.78970	21027.8	45.3	97.4	13219.4	9686.8	3016.5
0.79478	21076.5	43.4	113.7	13210.9	9678.8	3014.0
0.79212	21075.7	48.5	107.9	13230.5	9686.4	3016.4
0.79789	21111.1	44.9	112.7	13211.2	9683.3	3015.4
DNTF, $W = 5465.1 \pm 0.8 \text{ Дж/К}$						
0.79125	21475.9	44.3	106.9	13160.0	10298.5	3042.9
0.79817	21510.8	43.6	107.9	13134.1	10285.0	3039.0
0.79630	21522.4	45.4	111.7	13160.3	10283.9	3038.6
0.79934	21590.5	49.7	107.3	13182.9	10301.8	3038.1
0.79860	21540.0	43.6	110.6	13159.2	10281.3	3041.6
0.79964	21561.8	46.7	115.4	13151.9	10294.2	3043.9

$$\text{DNTF: } \Delta H_c^0 = -3022.2 \pm 2.6 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta H_f^0 = 661.1 \pm 2.6 \text{ кДж/моль.}$$

3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРТ НА ОСНОВЕ DNTF И DNFF

Рентгеноструктурный анализ показал, что кристаллы DNTF имеют орторомбическую форму (пространственная группа $P2_12_12_1$), параметры решетки при комнатной температуре $a = 7.1470(3) \text{ \AA}$, $b = 9.7901(5) \text{ \AA}$, $c = 15.2766(7) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; отсюда расчетная плотность равна $\rho = 1.84 \text{ г/см}^3$. Кристаллы DNFF имеют орторомбическую форму (пространственная группа $P2_12_12_1$), параметры решетки при комнатной температуре $a = 6.7887(6) \text{ \AA}$, $b = 10.8072(7) \text{ \AA}$, $c = 15.2355(16) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $\rho = 1.855 \text{ г/см}^3$. Структуры кристаллов и подробные результаты рентгеноструктурного анализа представлены в табл. 3 и на рис. 5.

На основании исследований, изложенных выше, для расчетов энергетических свойств СТРТ на базе DNTF и DNFF были приняты энтальпия образования и плотность, представленные в табл. 4.

Эффективность соединений DNTF и DNFF оценивали расчетным путем на примере композиций СТРТ, содержащих эти вещества в качестве основного компонента, алюминий — в качестве энергетического компонента и одно из двух типовых связующих: обычное углеводородное связующее ($\text{C}_{73.17}\text{H}_{120}$, $\Delta H_f^0 = -393 \text{ кДж/кг}$, $\rho = 0.91 \text{ г/см}^3$ [3]) и активное связующее ($\text{C}_{18.96}\text{H}_{34.64}\text{N}_{19.16}\text{O}_{29.32}$, $\Delta H_f^0 = -757 \text{ кДж/кг}$, $\rho = 1.49 \text{ г/см}^3$ [3]). Также было исследовано, имеется ли положительный эффект от введения второго окислителя с высоким содержанием кислорода (ПХА, АДНА). Эффективность окислителей с низким коэффициентом обеспеченности молекулы кислородом (α) самым существенным образом зависит от энтальпии образования и при фантастических значениях ΔH_f^0 (например, выше 6000 кДж/кг) компоненты С, Н, N, O могут быть очень эффективны как окислители СТРТ даже при $\alpha = 0.5$ [32].

Известно [3, 33], что чем выше энтальпия образования окислителя, тем меньше топливная композиция нуждается во введении металла как энергетического компонента. Поэтому можно было ожидать, что для исследуе-

Таблица 3
Кристаллографические данные и основные параметры уточнения структур при температуре 20 °С

	DNTF	DNFF
Эмпирическая формула	C ₆ N ₈ O ₇	C ₆ N ₈ O ₈
Молекулярная масса	296.14	312.14
Сингония	Ортогональная	Ортогональная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> , Å	7.1470(3)	6.7887(6)
<i>b</i> , Å	9.7901(5)	10.8072(7)
<i>c</i> , Å	15.2766(7)	15.2355(16)
Объем ячейки, Å ³	1068.90(8)	1117.79(17)
<i>Z</i> ; ρ _{calc} , г/см ³	4; 1.840	4; 1.855
μ, мм ⁻¹	0.170	0.174
Размеры кристалла, мм	0.5 × 0.5 × 0.5	0.5 × 0.5 × 0.5
2θ, град	6.294 ÷ 54.992	6.544 ÷ 54.99
Общее количество рефлексов	17 763	4 793
Рефлексы [<i>R</i> _{int}] / ограничения / уточняемые параметры	2 458[0.0377]/0/190	2 571[0.0225]/0/199
Goof	1.101	1.061
<i>R</i> -фактор, <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0401, <i>wR</i> ₂ = 0.0938	<i>R</i> ₁ = 0.0527, <i>wR</i> ₂ = 0.1067
<i>R</i> -фактор, все данные	<i>R</i> ₁ = 0.0459, <i>wR</i> ₂ = 0.0984	<i>R</i> ₁ = 0.0840, <i>wR</i> ₂ = 0.1250
Остаточная электронная плотность: пик/впадина, е/Å ³	0.23/−0.35	0.29/−0.20

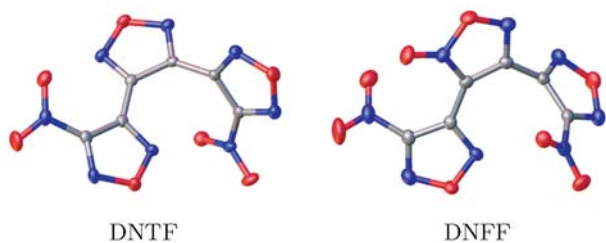


Рис. 5. Общий вид молекул DNTF и DNFF

мых в настоящей работе компонентов с $\Delta H_f^0 > 2000$ кДж/кг (см. табл. 1) оптимальное содержание алюминия если и будет отличаться от нуля, то совсем незначительным.

Расчет удельного импульса I_{sp} при отношении давления в камере сгорания к давлению на срезе сопла $p_c : p_a = 40 : 1$ и расчет температуры горения T_c выполняли по программе термодинамических равновесий TERRA [34]. Баллистическая эффективность зависит не толь-

Таблица 4
Свойства исследуемых компонентов, принятые для оценки энергетических и баллистических характеристик

Соединение	Элементная формула	ρ, г/см ³	Δ <i>H</i> _f ⁰ , кДж/кг	α	[N], %
DNTF	C ₆ N ₈ O ₇	1.840	2 236.5	0.583	37.84
DNFF	C ₆ N ₈ O ₈	1.855	2 036.6	0.667	35.90

Примечания. α = $w/(2x + 0.5y)$ для C_xH_yN_zO_w, где *x*, *y*, *z*, *w* — грамм-атомное содержание компонентов в единице массы композиции; [N] — массовая доля азота.

ко от I_{sp} , но и от плотности СТРТ, при этом вклад плотности в эффективность разный для различных ступеней ракетной системы. Поэтому часто относительную баллистическую эффективность композиций сравнивают по значению так называемого приведенного импульса

Таблица 5

Состав и характеристики СТРТ на основе DNTF, алюминия и связующего

Состав СТРТ			T_c , К	d , г/см ³	I_{sp} , с	I_{sp}^* , с	$I_{ef}^*(3)$, с	α
DNTF, %	связующее, мас. % (об. %)	Al, %						
89.5	УС, 10.5 (19.0)	0	2 930	1.665	235.4	235.4	234.5	0.366
89	УС, 11.0 (19.8)	0	2 880	1.658	234.5	234.5	233.4	0.360
86.5	УС, 10.5 (19.2)	3	2 810	1.680	236.5	235.0	234.5	0.352
84.5	УС, 10.5 (19.3)	5	2 830	1.690	235.6	233.0	230.2	0.342
81.5	УС, 10.5 (19.5)	8	2 850	1.704	234.2	230.1	230.6	0.327
85	АС, 15 (17.9)	0	3 720	1.777	254.7	254.7	256.6	0.573
84.5	АС, 15.5 (18.5)	0	3 711	1.775	254.6	254.6	256.5	0.573
84	АС, 16.0 (19.0)	0	3 700	1.773	254.4	254.4	256.2	0.573
83.5	АС, 16.5 (19.6)	0	3 700	1.771	254.3	254.3	256.1	0.572
83	АС, 17.0 (20.2)	0	3 690	1.769	254.2	254.2	255.9	0.572
82	АС, 15 (18.0)	3	3 806	1.794	257.1	255.4	257.8	0.551
80	АС, 15 (18.2)	5	3 840	1.806	258.2	255.3	258.0	0.536
79	АС, 15 (18.2)	6	3 856	1.811	258.5	255.1	257.9	0.530
78	АС, 15 (18.3)	7	3 850	1.816	258.5	254.5	257.4	0.522
77	АС, 15 (18.3)	8	3 840	1.822	257.2	252.7	255.7	0.514
75	АС, 15 (18.5)	10	3 790	1.854	252.3	246.8	250.6	0.500

Примечания. d — плотность СТРТ, $\alpha = w/(2x + 0.5y + 1.5q)$ для $C_xH_yN_zO_wAl_q$, где x, y, z, w, q — грамм-атомное содержание С, Н, N, O и Al соответственно в единице массы композиции.

$I_{ef}(n)$. Для первой, второй и третьей ступеней ракеты (соответственно $n = 1, 2, 3$) этот параметр находили по формулам [35]

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

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

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

В данной работе сравнение проведено только по величине $I_{ef}(3)$, так как высокоимпульсные композиции наиболее ценны именно для верхних ступеней. Кроме того, когда идет речь о совсем новых веществах и тем более о веществах, обладающих повышенным уровнем чувствительности, применять их на первых ступенях, где масса топлива кардинально больше, чем на третьей, не оправдано.

Рассмотрена эффективность введения алюминия в состав топлива, что широко применяется для повышения I_{sp} в композициях с традиционными неорганическими

окислителями (например, ПХА). Поскольку при использовании составов, содержащих металлы, в продуктах сгорания присутствуют конденсированные оксиды (например, Al_2O_3), в реальном значении I_{sp} присутствует вклад так называемых двухфазных потерь. Поэтому при сравнении металлизированных составов целесообразно рассматривать удельные и приведенные импульсы с поправкой на величину двухфазных потерь. Последние оценены приблизительно как 0.22 % от величины I_{sp} на каждый 1 % алюминия в составе топлива [37]. Для сравнения композиций с разными содержаниями алюминия использовались величины I_{sp}^* и $I_{ef}^*(n)$:

$$I_{sp}^* = I_{sp}(1 - 0.002[Al]),$$

$$I_{ef}^*(3) = I_{sp}^* + 25(\rho - 1.7),$$

где $[Al]$ — содержание алюминия, % [36].

При анализе энергетических и баллистических характеристик композиций обращали

Таблица 6

Состав и характеристики СТРТ на основе DNFF, алюминия и связующего

Состав СТРТ			T_c , К	d , г/см ³	I_{sp} , с	I_{sp}^* , с	$I_{ef}^*(3)$, с	α
DNFF, %	связующее, мас. % (об. %)	[Al], %						
90	УС, 10.0 (18.3)	0	3 140	1.684	240.9	240.9	240.5	0.419
89	УС, 11 (20.0)	0	3 040	1.668	238.8	238.8	238.0	0.402
87	УС, 10 (18.8)	3	2 970	1.698	241.8	240.2	240.2	0.402
84	УС, 10 (18.6)	6	2 890	1.713	240.2	237.0	237.3	0.384
85	АС, 15 (18.0)	0	3 750	1.789	258.0	258.0	260.2	0.639
84.5	АС, 15.5 (18.6)	0	3 744	1.787	257.9	257.9	260.1	0.638
84	АС, 16.0 (19.2)	0	3 738	1.785	257.8	257.8	259.9	0.637
83.5	АС, 16.5 (19.9)	0	3 730	1.817	257.7	257.7	260.6	0.637
83	АС, 17 (20.7)	0	3 725	1.815	257.6	257.6	260.5	0.636
82.5	АС, 17.5 (20.9)	0	3 720	1.779	257.5	257.5	259.5	0.635
82	АС, 15 (18.2)	3	3 850	1.806	259.5	257.7	260.4	0.620
79	АС, 15 (18.3)	6	3 955	1.822	260.7	257.3	260.3	0.590
77	АС, 15 (18.5)	8	4 000	1.833	261.3	256.7	260.0	0.570
75	АС, 15 (18.6)	10	4 010	1.845	261.2	255.5	259.1	0.553

внимание на объемное содержание связующего в составе СТРТ. Оно должно быть не ниже $18 \div 19$ %, так как при более низкой величине неотвержденная топливная масса имеет плохие реологические свойства, а отвержденная композиция имеет неудовлетворительные физико-механические свойства.

4. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для DNTF в паре с традиционным углеводородным связующим (УС) значения I_{sp} весьма низкие (ниже 237 с), что не стало неожиданностью, так как коэффициент α для DNTF достаточно низкий (0.583) и присутствие даже 10 % УС резко снижает значения α для всей композиции. Использование DNFF ($\alpha = 0.667$, как у октогена) вместо DNTF в качестве окислителя в композиции с УС существенно повышает энергетические характеристики ($I_{sp} = 241 \div 242$ с), но композиции с такими низкими энергетическими показателями сегодня малоинтересны. Введение алюминия в рецептуры на базе УС и DNTF либо DNFF, как и ожидалось, не повышает энергетические характеристики топлива.

Существенно иная картина наблюдается с композициями на базе активного связующего (АС) (табл. 5, 6). Естественно, применение АС с его значением $\alpha = 0.53$ резко увеличивает коэффициент α для всей топливной композиции, и при массовом содержании АС $15 \div 18$ % он будет равен $\alpha \approx 0.63 \div 0.64$ для составов с DNFF и $\alpha \approx 0.57$ — с DNTF, т. е. даже в составах с DNTF в продуктах сгорания отсутствует недогоревший углерод, он практически весь превращается в СО и немного в СО₂. В составах с АС энергетические показатели обоих окислителей достаточно высокие для безметалльных композиций. При использовании DNTF удаётся достигнуть значения $I_{sp} = 254.7$ с при $\rho = 1.78$ г/см³ (при этом $I_{ef}(3) = 266.6$ с при температуре горения $T_c = 3 720$ К), а использование DNFF позволяет достичь $I_{sp} = 258$ с при $\rho = 1.79$ г/см³ (тогда $I_{ef}(3) = 260.2$ с при все еще приемлемом значении $T_c = 3 750$ К). Повышение объемной доли активного связующего от 18 до 21 % совсем немного снижает эти показатели, менее чем на 0.5 с для I_{sp} и $I_{ef}(3)$. Дополнительное введение алюминия в составы с АС повышает I_{sp} максимально — на 3.5 с. В составах с DNTF это достигается при 6 % Al,

а в составах с DNFF — при 8 %. Но с учетом двухфазных потерь, судя по значению I_{sp}^* , этот выигрыш для составов с DNTF резко падает и не превышает 0.7 с, а для составов с DNFF выигрыша вовсе нет. Но основной недостаток в добавлении алюминия к составам с DNTF, а особенно с DNFF — это то, что температура горения превышает 3800 К (например, достигает 4000 К в составах с DNFF при 8 % Al, т. е. при максимальном значении I_{sp}).

Специальными расчетами показано, что для безметалльных бинарных композиций УС в паре с DNTF или DNFF постепенная замена окислительного компонента на АДНА монотонно повышает энергетические характеристики композиции, очень мало влияя на температуру горения (полная замена DNFF на АДНА в составе с 10 % УС повышает I_{sp} с 241 до 251 с), при этом температура горения снижается с 3140 до 3020 К. В составах с УС и DNTF эффективность введения АДНА за счет DNTF еще более очевидна, так как исходная композиция УС + DNTF существенно менее энергоемка, чем УС + DNFF. В любом случае и DNTF, и DNFF мало пригодны для композиций, где связующее характеризуется низким значением α , тем более в случае УС, где $\alpha = 0$.

Другая картина наблюдается при разбавлении основного окислителя (DNTF или DNFF) окислителем АДНА в безметалльных композициях на базе активного связующего (рис. 6). DNFF, для которого $\alpha = 0.667$, не нуждается в разбавлении окислителем АДНА для повышения величины I_{sp} . С добавлением АДНА в композицию за счет DNFF удельный импульс I_{sp} падает, при этом по достижении $I_{sp} \approx 253$ с (при $\approx 50\%$ -м содержании АДНА в суммарном окислителе) скорость снижения I_{sp} при повышении доли АДНА резко возрастает.

Для композиций же на базе АС и DNTF добавление АДНА до $\approx 40\%$ от суммарной массы окислителя ведет к повышению I_{sp} , поскольку коэффициент α у DNTF ниже, чем у DNFF. Однако в этом случае рост I_{sp} составляет всего ≈ 1 с. Интересно проследить, как меняется температура горения T_c при разбавлении исследуемых DNTF и DNFF окислителем АДНА (рис. 6, б). Она падает почти линейно вплоть до значения 3300 К со скоростью ≈ 70 К на каждые 10 % DNTF или DNFF. Поэтому если будут создавать реальные композиции с DNTF или DNFF, то в зависимости от поставленной задачи можно будет регулировать баланс меж-

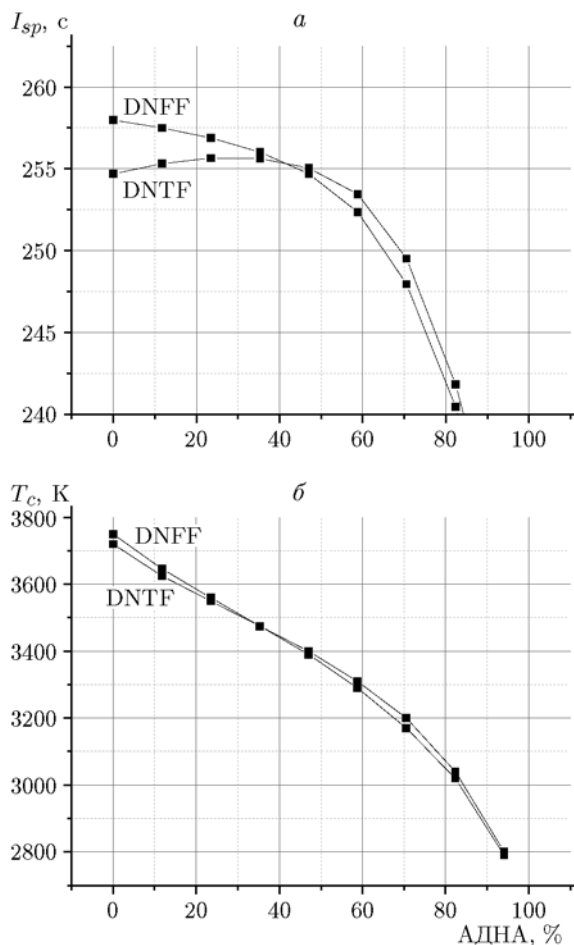


Рис. 6. Удельный импульс при давлениях в камере сгорания и на срезе сопла соответственно 40 и 1 атм и температура горения для составов 15 % АС + 85 % смеси DNTF или DNFF с АДНА в зависимости от содержания АДНА в суммарном окислителе

ду величинами I_{sp} (и $I_{ef}(3)$) и T_c , вводя определенное количество АДНА за счет основного компонента (DNTF или DNFF).

Значения $I_{sp} = 258$ с при $\rho = 1.79$ г/см³ для безметалльных композиций на основе DNFF и АС соответствует величине $I_{ef}(3) = I_{ef}^*(3) = 260.2$ с. Если сравнивать такой состав с составом на основе гидрида алюминия, АС и АДНА (25 % AlH₃ + 25 % АС + 50 % АДНА), для которого $I_{sp} = 276$ с при $\rho = 1.64$ г/см³, т. е. $I_{ef}(3) = 274.5$ с, то по величине $I_{ef}(3)$ первый из этих составов значительно уступает второму. Однако, поскольку при горении состава DNFF + АС отсутствуют потери удельного импульса из-за двухфазности продуктов сгорания, а в составе с гидридом алюминия они

есть, то из сравнения баллистических характеристик по значениям $I_{ef}^*(3)$ видно, что состав DNFF + AC ($I_{ef}^*(3) = 260.2$ с) почти не уступает гидридному ($I_{ef}^*(3) = 260.8$ с).

Составы AC + DNTF проигрывают составам AC + DNFF примерно 3 с в значениях I_{sp} и $I_{ef}(3)$. Возможности реального применения DNTF и DNFF в композициях СТРТ должны быть изучены на базе дальнейшего всестороннего изучения их эксплуатационных свойств, стоимости и пр.

ВЫВОДЫ

Экспериментально определены энтальпия сгорания и энтальпия образования DNTF и DNFF:

DNFF:

$$\Delta H_c^0 = -2995.5 \pm 1.2 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_f^0 = 634.5 \pm 1.2 \text{ кДж/моль};$$

DNTF:

$$\Delta H_c^0 = -3022.2 \pm 2.6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_f^0 = 661.1 \pm 2.6 \text{ кДж/моль}.$$

Методом рентгеноструктурного анализа установлена структура кристаллов DNTF и DNFF, определены параметры кристаллических решеток и рентгеновские плотности при комнатной температуре 1.840 и 1.855 г/см³ для DNTF и DNFF соответственно.

DNTF в качестве окислителя твердого ракетного топлива проигрывает DNFF примерно 3 с в значениях I_{sp} и $I_{ef}(3)$. Показано, что безметалльные композиции на основе DNFF и AC могут достигать $I_{sp} = 258$ с при плотности 1.79 г/см³ (при этом $I_{ef}(3) = I_{ef}^*(3) = 260.2$ с), что по баллистической эффективности на верхней ступени практически совсем не уступает составу на основе гидроксида алюминия, AC и АДНА (25 % AlH₃ + 25 % AC + 50 % АДНА, $I_{ef}^*(3) = 260.8$ с).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Prakash A. J.** High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics. — Weinheim: Wiley-VCH, 2010. — <https://www.zvab.com/9783527326105/3527326103/plp>.
2. **Jacob G., Herve G., Cagnon G., Alvarez F.** Furazane derivatives, preparation thereof and energetic compositions containing them: Pat. US 8211252. — 2007, Jan. 16.
3. **Lempert D. B., Nechiporenko G. N., Manelis G. B.** Energetic characteristics of solid composite propellants and ways of energy increasing // Cent. Eur. J. Energ. Mater. — 2006. — V. 3, N 4. — P. 73–87.
4. **Лемперт Д. Б., Дорофеев Е. М., Согласнова С. И., Матвеев А. А.** Существование предельно достижимых величин удельного импульса безметалльных смесевых твердых топлив при задании максимально допустимой температуры горения // Хим. физика. — 2016. — Т. 35, № 7. — С. 44–48. — DOI: 10.7868/S0207401X16070074.
5. **Lempert D. B., Sheremetev A. B.** The energy potential of azo- and azoxyfurazan nitro derivatives as components of composite rocket propellants // Chem. Heterocyc. Compounds. — 2016. — V. 52, N 12. — P. 1070–1077.
6. **Loebbecke S., Schuppler H., Schweikert W.** Thermal properties of different substituted energetic furoxans // Proc. of the 33rd Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, June 25–28, 2002. — P. 115/1–115/12.
7. **Астратъев А. А., Степанов А. И., Дашко Д. В., Санников В. С.** Успехи в химии производных трис-1,2,5-оксадиазола // Изв. Санкт-Петербург. гос. технол. ин-та (Техн. ун-та). — 2013. — Т. 21 (47). — С. 4–15.
8. **Степанов А. И., Дашко Д. В., Астратъев А. А., Душенок С. А., Краушлиш И. В.** 3,4-бис(3-нитрофуразан-4-ил)фуразан: пат. РФ 2496779 от 27.10.2013, МПК C07D 413/14. — <http://freepatent.ru/images/patents/494/2496779/patent-2496779.pdf>.
9. **Astrat'ev A. A., Mel'nikova S. F., Dushenok S. A., Kotomin A. A., Dashko D. V., Stepanov A. I., Yakovleva O. F., Kozlov A. S., Barannik D. A., Loskutova L. A., Chernega I. M.** Investigation of properties of NTF — new meltable HE // Proc. of Intern. Conf. Shock Waves in Condensed Matter. — Kiev, Ukraine, 2012. — P. 380–386.
10. **Pagoria P., Hope M., Lee G., Mitchell A., Leonard P.** «Green» energetic materials synthesis at LLNL // Proc. of 15th Intern. Seminar «New Trends in Research of Energetic Materials». — Pardubice, Czech Republic, 2012. — P. 54–64.
11. **Степанов А. И., Санников В. С., Дашко Д. В., Астратъев А. А.** Использование амидоксима 4-аминофуразан-3-карбоновой кислоты в органическом синтезе (обзор) // Изв. Санкт-Петербург. гос. технол. ин-та (Техн. ун-та). — 2014. — Т. 25 (51). — С. 32–46. — DOI: 10.15217/issn1998984-9.2014.25.32.
12. **Степанов А. И., Дашко Д. В., Астратъев А. А.** 1,2-ди(4-R-фуразан-3-ил)глиоксимы: синтез восстановлением 3,4-бис(4-R-фуразан-3-ил)фуроксанов и изучение реакционной способности // Химия гетероцикл. соединений. — 2013. — Т. 49, № 5. — С. 830–845.
13. **Wang J., Dong H. S., Huang Y. G., Li J. S.** Properties of 3,4-bis(nitrofurazano)furoxan //

- Proc. of 37th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, 2006. — P. 171–176.
14. Wang J., Dong H. S., Huang Y. G., Li J. S., Zhou X. Q. Crystal Structure of 3,4-dis(nitrofurazan)fuoxan // *Chin. J. Energ. Mater.* — 2006. — V. 14. — P. 374–376.
 15. Tsyshevsky R., Pagoria P., Zhang M., Racoveanu A., DeHope A., Parrish D., Kuklja M. M. Searching for low-sensitivity cast-melt high-energy-density materials: synthesis, characterization, and decomposition kinetics of 3,4-bis(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1,2,5-oxadiazole-2-oxide // *J. Phys. Chem. C.* — 2015. — V. 119, N 7. — P. 3509–3521. — DOI: 10.1021/jp5118008.
 16. Sheremetev A. B., Ivanova E. A., Spiridonova N. P., Melnikova S. F., Tselinsky I. V., Suponitsky K. Yu., Antipin M. Yu. Desilylative nitration of C,N-disilylated 3-amino-4-methylfuran // *J. Heterocycl. Chem.* — 2005. — V. 42. — P. 1237–1242.
 17. Gao H., Zhao F., Li S., Luo Y., Zhang Z., Zhong Y., Zhang R., Gao Y. Physicochemical properties of 3,4-dinitrofurazanfuoxan (DNTF) and its effect on combustion properties of smokeless propellant // *Theory and Practice of Energetic Materials. V. VII: Proc. of the 2007 Intern. Autumn Seminar of Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Xi'an, Shaanxi, China, October 23–26, 2007.* — P. 606–609.
 18. Zhou Y.-S., Zhang Z.-Z., Li J.-K., Guan X.-R., Huang X.-P., Zhou C. Crystal structure of 3,4-dinitrofurazanofuoxan // *Chin. J. Explos. Propell.* — 2005. — V. 28. — P. 43–46.
 19. Zhou Y.-S., Wang B.-Z., Li J.-K., et al. Study on synthesis, characterization and properties of 3,4-bis(4-nitrofurazano-3-yl)fuoxan // *Acta Chim. Sinica.* — 2011. — V. 69 (14). — P. 1673–1680.
 20. Sinditskii V. P., Burzava A. V., Sheremetev A. B., Alexandrova N. S. Thermal and combustion properties of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl)fuoxan (DNTF) // *Propell. Explos. Pyrotech.* — 2012. — V. 12, N 3. — P. 575–580.
 21. Stepanov A. I., Dashko D. V., Astrat'ev A. A. Synthesis, energetic and some chemical properties of new explosive — 3,4-bis(4-nitrofurazan-3'-yl)fuoxan (DNTF) // *Proc. of 16th Intern. Seminar «New Trends in Research of Energetic Materials».* — Pardubice, Czech Republic, 2013. — P. 474–488.
 22. Алдошин С. М., Алиев З. Г., Астрат'ев А. А., Гончаров Т. К., Дашко Д. В., Милехин Ю. М., Степанов А. И., Шишов Н. И. Кристаллическая структура 4,4''-динитро-[3,3',4,3'']трис[1,2,5]оксадиазола // *Журн. структур. химии.* — 2012. — Т. 54, № 2. — С. 399–401.
 23. Zhang Y., Zhou C., Wang B., Zhou Y., Xu K., Jia S., Zhao F. Synthesis and characteristics of bis(nitrofurazano)fuoxan (DNFF), an insensitive material with high energy-density // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2014. — V. 39, N 6. — P. 809–814. — DOI: 10.1002/prop.201400057.
 24. Zhao S., Dai Z., Zhang C., Li X. The effect of DNTF and its eutectics on the mouldability of PBX // *Chin. J. Explos. Propell.* — 2006. — V. 29, N 3. — P. 39–42.
 25. Zhao F.-Q., Chen P., Hu R.-Z., Luo Y., Zhang Z.-Z., Zhou Y.-S., Yang X.-W., Gao Y., Gao S.-L., Shi Q.-Z. Thermochemical properties and non-isothermal decomposition reaction kinetics of 3,4-dinitrofurazanfuoxan (DNTF) // *J. Hazard. Mater.* — 2004. — A113. — P. 67–71.
 26. Zhao F.-Q., Guo P.-J., Hu R.-Z., Zhang H., Xia Z.-M., Gao H.-X., Chen P., Luo Y., Zhang Z.-Z., Zhou Y.-S., Xiao Q., Zhao H.-A., Gao S.-L., Shi Q.-Z., Lu G.-E, Jiang J.-Y. Estimation of the kinetic parameters and the critical rate of temperature rise in the thermal explosion from the exothermic autocatalytic decomposition of 3,4-bis(4'-nitrofurazan-3'-yl)-2-oxofurazan (BNFOF) using non-isothermal differential scanning calorimetry // *Chin. J. Chem.* — 2006. — V. 24. — P. 631–636.
 27. Плишкин Н. А., Казаков А. И., Гончаров Т. К., Алдошин С. М., Алиев З. Г., Милехин Ю. М., Шишов Н. И., Астрат'ев А. А., Дашко Д. В. Стандартные энтальпии образования некоторых азепанов и сокристаллизатов 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизоцианата с (2,3,4,5,6,7-трисфуразано)азепаном и тринитротолуолом // *Материалы VI Всерос. конф. «Энергетические конденсированные системы», 14–17 ноября 2012 г., Черногловка — Дзержинский.* — 2012. — С. 312–315.
 28. Иноземцев Я. О., Воробьев А. Б., Иноземцев А. В., Матюшин Ю. Н. Калориметрия энергоемких соединений // *Горение и взрыв.* — 2014. — № 7. — С. 260–270.
 29. Кирпичев Е. П., Зюзин И. Н., Авдонин В. В., Рубцов Ю. И., Лемперт Д. Б. Стандартные энтальпии образования алкокси-NNO-азокси соединений // *Журн. физ. химии.* — 2006. — Т. 80, № 9. — С. 1543–1546.
 30. *Experimental thermochemistry* / F. D. Rossini (Ed.). — New York: Interscience Publ., 1956. — V. I.
 31. *Термические константы веществ* / под ред. В. П. Глушко. — М.: Изд-во АН СССР, 1965.
 32. Lempert D. B. Dependence of specific impulse of metal-free formulations on CHNO-oxidizer's element content and enthalpy of formation // *Chin. J. Explos. Propell.* — 2015. — V. 38, N 4. — P. 1–4.
 33. Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Долганова Г. П., Стесик Л. Н. Зависимость удельного импульса оптимизированных

- составов смесового твердого ракетного топлива (связующее + металл + окислитель) от природы металла и окислителя // Хим. физика. — 1998. — Т. 17, № 7. — С. 114–120.
34. **Трусов Б. Г.** Программная система TERRA для моделирования фазовых и химических равновесий // Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике. — СПб.: НИИХ СПбГУ, 2002. — С. 483–484.
35. **Павловец Г., Цуцуран В.** Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. — М.: Изд-во Министерства обороны, 2009.
36. **Nechiporenko G. N., Lempert D. B.** An analysis of energy potentialities of composite solid propellants containing beryllium and its hydride as an energetic component // Chem. Phys. Rep. — 1998. — V. 17 (10). — P. 1927–1947.

Поступила в редакцию 27/III 2017 г.
