КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 544.421.42:547.235.5:547.772.1+662

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ В СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВАХ ТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО СОКРИСТАЛЛИЗАТА ЭНЕРГОЕМКОГО ПОЛИНИТРАМИНА CL-20 C H₂O₂ И H₂O

© 2022 г. А. И. Казаков^{1*}, Д. Б. Лемперт¹, А. В. Набатова¹, К. Г. Горбовский², Н. В. Чуканов¹, Е. Л. Игнатьева¹, Д. В. Дашко³, Л. С. Яновский^{1, 4}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия ²АО "Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. Я.В. Самойлова", Череповец, Россия

³СКТБ "Технолог", Санкт-Петербург, Россия

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: akazakov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 29.11.2021;
после доработки 08.12.2021;
принята в печать 20.12.2021

Методами изотермической и неизотермической калориметрии и неизотермической термогравиметрии исследована термическая стабильность твердого моноклинного тримолекулярного комплекса (TMK II), образованного молекулами 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (CL-20), H_2O_2 и H_2O в мольном отношении 2:0.8:0.2. Проведено сравнение эффективности в смесевых твердых топливах TMK II с четырьмя полиморфами CL-20 (α , β , γ и ϵ).

Ключевые слова: энергоемкие соединения, 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан, перекись водорода, нестехиометрические сокристаллизаты, термическая стабильность, удельный и эффективный удельный импульсы.

DOI: 10.31857/S0207401X22120056

ВВЕДЕНИЕ

Метод сокристаллизации широко применяется при получении высокоэнергетических материалов. Такие важные свойства, как плотность, термическая стабильность и чувствительность синтезируемых сокристаллизатов энергетических соединений зачастую отличаются в лучшую сторону от свойств как каждого из исходных компонентов, так и от свойств их механической смеси. Высокая чувствительность к механическим воздействиям сокращает возможности широкого применения известного уже около 30 лет [1] высокоэнергетического соединения 2,4,6,8,10,12гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (CL-20). Поэтому исследователями интенсивно ведутся работы по поиску путей синтеза и исследованию физико-химических свойств сокристаллизатов на основе CL-20, в составе которых оба компонента обладают высокими энергетическими характеристиками. Получены и изучены сокристаллизаты CL-20 с октогеном (HMX) [2-4], 1,1-диамино-2,2-динитроэтиленом (FOX-7) [5, 6], гексогеном (RDX) [7, 8], тринитротолуолом (TNT) [9, 10], 2,4-динитро-2,4-диазапентаном

(DNP) и 2,4-динитро-2,4-диазагептаном (DNG) [11]. Энергетические характеристики этих сокристаллизатов в первом приближении равны сумме характеристик исходных компонентов при одновременном снижении чувствительности сокристаллизата по сравнению с более чувствительным из исходных компонентов.

Второе направление модификации CL-20, повышающее баллистическую эффективность топлив на его основе, представляет собой синтез сокристаллизатов CL-20. В последних небольшие молекулы (H_2O , H_2O_2 , N_2O_4) помещаются в переменных количествах в структурные полости кристалла, не изменяя параметров элементарной ячейки [12—15], приводя таким образом к повышению плотности CL-20 и, как следствие, баллистической эффективности энергетических композиций на его основе.

В работах [14, 15] описан синтез, ИК-спектроскопические характеристики и кристаллическая структура тримолекулярных сокристаллизатов ТМК I и ТМК II с молекулами перекиси водорода и воды в мольном отношении $CL-20: H_2O_2: H_2O$, равным 1.0: 0.26: 0.14 для ТМК I [14] и 2.0: 0.8: 0.2

для ТМК II [15]. В этих тримолекулярных комплексах малые молекулы располагаются в полостях каркасов, образованных молекулами CL-20. В ТМК I каркас имеет ромбическую симметрию и идентичен каркасу α-полиморфа CL-20. В ТМК II присутствуют молекулы CL-20 в двух разных конформационных состояниях, которые формируют смешанный каркас нового структурного типа, имеющий моноклинную симметрию.

Цель настоящей работы — определение кинетических закономерностей реакции термического разложения ТМК II, необходимых для расчета гарантийных сроков хранения при возможном его практическом применении, и оценка баллистической эффективности ТМК II как основного наполнителя смесевых твердых топлив.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Способ синтеза ТМК II и его кристаллическая структура описаны в работе [15]. Исследование кинетики термического превращения образца ТМК в изотермических условиях проводили на автоматическом дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-2 [16] в стеклянных запаянных ампулах с внутренним объемом около 1 см³, не имеющих холодных частей, что позволяет сохранять все продукты превращения в зоне реакции. Навеска образца исследуемого вещества составляла примерно 10 мг, а величина отношения массы навески к свободному объему ампулы – примерно $5 \cdot 10^{-3}$ г/см³ при всех указанных температурах испытаний. Термические превращения TMK II в неизотермическом режиме изучали методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием синхронного термического анализатора NETZSCH STA 449 F3 (Германия) в диапазоне температур 30-430°C в потоке газообразного аргона (40 мл/мин) и скоростях нагрева 5, 7 и 10 К/мин. Для измерений использовали стандартные корундовые тигли (V = 85 мкл, d = 6.8 мм), завальцованные крышкой с отверстием, и держатель образца типа S (10% Rh-Pt). В качестве эталона использовали пустой тигель. Взвешивание осуществляли на внутренних весах анализатора с точностью $\pm 10^{-4}$ мг. Масса навески составляла около 2 мг. Для обработки экспериментальных данных применяли программный пакет анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis. Перед измерением определяли базовую линию путем построения коррекции с пустыми тиглями. Анализ газов, образующихся в результате разложения образца, проводили с помощью подключенного к прибору квадрупольного масс-спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермическая микрокалориметрия

В температурном интервале 170-197°С изучена кинетика термического разложения образца ТМК II в твердой фазе в изотермических условиях. На рис. 1 представлены зависимости скорости реакции термического разложения ТМК II от времени и глубины реакции. Процесс разложения ТМК II протекает с самоускорением. Ускорение процесса разложения ТМК II сложным образом зависит от времени и глубины разложения. Кривые скорости реакции имеют два экстремума и не описываются уравнением для автокаталитической реакции с целочисленными порядками по исходному веществу и продукту реакции. Известно, что при разложении CL-20 не образуется жидких продуктов [17], возможное растворение СL-20 в которых приводило бы к увеличению скорости реакции с глубиной превращения. Следовательно, и в случае разложения ТМК II, который в основном состоит из CL-20, автоускорение связано с топохимическим характером реакции, при котором идет прогрессирующее во времени зарождение и развитие реакционных центров. Падение скорости на промежуточной стадии и последующее ускорение может быть связано с потерей летучих компонентов и перекристаллизацией CL-20 в у-полиморф, который термодинамически наиболее стабилен как полиморф при этих температурах, но, обладая структурой низкоплотного материала, разлагается быстрее из-за низкого тормозящего эффекта со стороны кристаллического поля [18].

Скорость реакции находили по уравнению

$$d\eta/dt = \left(\frac{dQ}{dt}\right) / \int_{0}^{\infty} \left(\frac{dQ}{dt}\right) dt,$$

где dQ/dt — скорость тепловыделения при данном времени или глубине реакции, $\int_0^\infty (dQ/dt)dt = Q_{tot}$ — полная теплота разложения, полученная численным интегрированием скорости тепловыделения от нуля до времени завершения процесса. Глубину реакции в данный момент времени находили по выражению

$$\eta = \int_0^t (dQ/dt) dt / \int_0^\infty (dQ/dt) dt,$$

где $\int_0^t (dQ/dt)dt$ — теплота, выделившаяся к данному моменту времени. Полная теплота разложения составляет примерно 4400 Дж/г.

На рис. 2 представлены кинетические кривые тепловыделения при разложении ТМК II (кривая I) и исходного ϵ -полиморфа CL-20 (кривая 2). Из рисунка видно, что скорости термического разло-

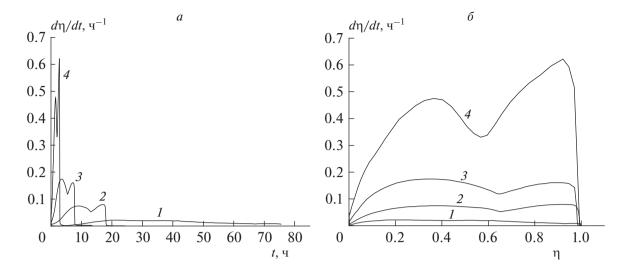


Рис. 1. Зависимость скорости реакции термического разложения образца ТМК **II** от времени (*a*) и глубины реакции (*б*): I-170.0, 2-180.5, 3-190.7, 4-197.0 °C.

жения ТМК II и є-полиморфа CL-20 близки. В отдельном опыте с использованием метода ИКспектроскопии было показано, что при температуре 180.5°С за первые 5 ч все летучие компоненты удаляются из кристаллов и твердый остаток представляет собой ү-полиморф CL-20 с небольшой примесью аморфных продуктов разложения, с чем, возможно, полностью или частично связано ускорение. Дальнейшему разложению подвергается уже ү-полиморф CL-20, который является термодинамически стабильной модификацией этого соединения в условиях эксперимента [18].

В общем виде скорость термического разложения ТМК II в твердой фазе может быть представлена уравнением [19] вида

$$\frac{d\eta}{dt} = k(T)f(\eta) = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\eta),\tag{1}$$

где η — глубина разложения, t — время, k — константа скорости, A — предэкспоненциальный множитель, R — универсальная газовая постоянная, E — энергия активации, $f(\eta)$ — функция, определяющая зависимость скорости реакции только от глубины разложения η , так называемая модель реакции (кинетическое уравнение реакции).

Для обработки данных, полученных в изотермических условиях, используется уравнение

$$lnt = ln\left(\frac{g(\eta)}{A}\right) + \frac{E}{RT},$$
(2)

получаемое интегрированием уравнения (1) с последующим логарифмированием полученного выражения:

$$g(\eta) \equiv \int_{0}^{\alpha} \frac{d\eta}{f(\eta)} = \int_{0}^{t} A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) t,$$

здесь $g(\eta)$ — интегральная форма модели реакции $g(\eta) = \int_0^{\eta} \frac{d\eta}{f(\eta)} [19].$

Этот интегральный изоконверсионный метод определения кинетических параметров основан на предположении, что скорость реакции при постоянной глубине реакции η является функцией только температуры. Данный метод позволяет

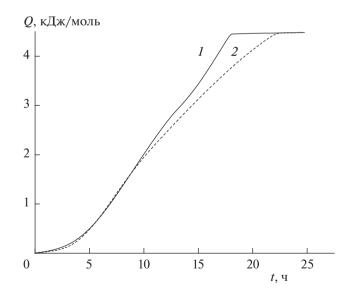


Рис. 2. Кинетические кривые тепловыделения при термическом разложении ТМК **II** (*I*) и ϵ -полиморфа CL-20 (*2*) при 180.5 °C.

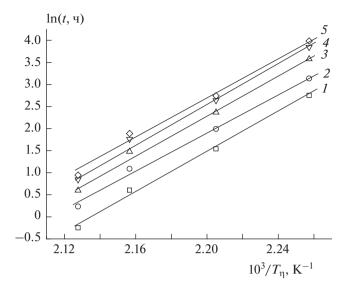


Рис. 3. Зависимость $\ln t$ от $1/T_{\eta}$ для определения энергии активации изоконверсионным методом по изотермическим данным при разных значениях степени разложения η TMK II: I-0.1, 2-0.25, 3-0.5, 4-0.7, 5-0.8.

определить зависимости энергии активации E от η без предположений о явной форме функции $f(\eta)$ при построении кривых зависимости от температуры значений времени t, соответствующим определенным, произвольно выбранным величинам глубины реакции η . Примеры определения E для различных значений η представлены на рис. 3.

Полученные данные хорошо аппроксимируются прямыми линиями (коэффициент детерми-

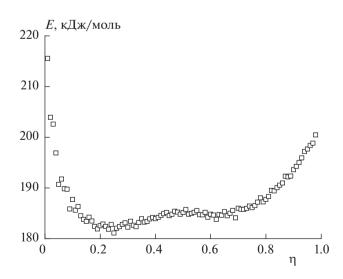


Рис. 4. Зависимость энергии активации E от степени разложения η , полученная по изотермическим данным для TMK II.

нации R^2 — не менее 0.99). На рис. 4 приведена полученная зависимость E от η .

Изоконверсионный метод не позволяет определить коэффициент A и функции $f(\eta)$ или $g(\eta)$. Для решения этой задачи применили метод подбора модели (кинетического уравнения реакции), используя уравнение (2). Для полученных изотермических данных рассчитывали функции $g(\eta)$ для различных моделей реакции (уравнения степенного закона, реакции первого порядка, одномерной, двухмерной и трехмерной диффузии, сжимающейся сферы и цилиндра, уравнения Аврами-Ерофеева [19]) при переменных заданных величинах η и строили графики зависимости в координатах $g(\eta)-t$. По тангенсу угла наклона прямой линии определяли значение константы k. Наиболее подходящей моделью для всех изотермических данных является степенная функция $g(\eta) = \eta^n$ для n = 0.7. На рис. 5 показано применение указанной модели к экспериментальным данным.

Установленная таким образом температурная зависимость константы скорости k описывается следующим уравнением:

$$k[1/c] = 10^{15.4 \pm 1.8} \text{exp}[-(176 \pm 16) \cdot 10^3/RT],$$

 $R = 8.314 \, \text{Дж/K} \cdot \text{моль}.$

Но подобранное кинетическое уравнение реакции не позволяет сделать заключение о механизме реакции из-за неоднозначной связи кинетического уравнения с механизмом процесса. Параметры Аррениуса являются фактически средними числами и не отражают изменений в механизме и кинетике с температурой и глубиной реакции [19]. Имеющиеся в литературе данные, различаю-

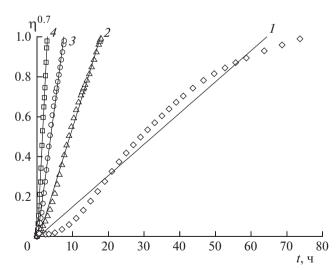


Рис. 5. Зависимость модели реакции $g(\eta) = \eta^{0.7}$ от времени t при термическом разложении ТМК **II** при различных температурах: I-170.0, 2-180.5, 3-190.7, 4-197.0 °C.

щиеся по аррениусовским параметрам констант реакции разложения СL-20 [17, 18, 20, 21], можно объяснить как использованием авторами различных кинетических уравнений для описания экспериментальных результатов, так и, главным образом, тем, что на реакционную способность кристаллов CL-20, а следовательно, на активационные параметры исследуемых образцов влияют распределение кристаллов по размерам, полиморфное состояние исходного образца и предшествующая дегидратация разного количества структурной и внеструктурной воды, в той или иной степени модифицирующая морфологию кристаллов [17]. Хотя разложению подвергается у-полиморф CL-20, образующийся при нагревании любого полиморфа выше 150 °C, небезразлично, из какого исходного полиморфа он образовался [18], так как, например, превращение α -полиморф \rightarrow → γ-полиморф происходит по механизму монокристалл \to монокристалл, а превращение ϵ -полиморф $\rightarrow \gamma$ -полиморф — с диспергированием кристаллов [22].

Реакция термического разложения ТМК II в твердом состоянии показывает сложность взаимодействия различных химических и физических процессов, таких как собственно разложение в твердой фазе, реакция газообразных продуктов с твердым веществом, возгонка, полиморфные переходы, диффузия, адсорбция, десорбция и т.д. Эффективная энергия активации реакции в твердой фазе является величиной, определяемой энергиями активации этих процессов и их относительными вкладами в скорость суммарной реакции на разных глубинах реакции. Энергия активации реакции разложения ТМК II (рис. 4) при малых глубинах сначала уменьшается от ~197 до почти 182 кДж/моль при 20%-ной глубине реакшии и затем увеличивается до ~198 кДж/моль по мере приближения к завершению реакции. В отличие от метода подбора кинетического уравнения, который дает единственное значение энергии активации для процесса (176 кДж/моль), изоконверсионная методика позволяет обнаруживать сложность механизма реакции в форме функциональной зависимости энергии активации от глубины реакции, которая могла быть скрыта при использовании метода подбора кинетического уравнения реакции [19].

Термогравиметрия (TГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

На рис. 6 представлены кривые ТГ анализа и ДСК образца ТМК II, полученные при скорости нагрева 5 К/мин. Кривая ТГ демонстрирует двухступенчатый процесс разложения. На первой стадии разложения, протекающей в интервале 150—200°С, наблюдаемая потеря массы составляет 3.6 мас.%. Эта величина близка к теоретическому

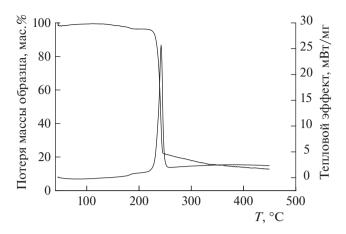


Рис. 6. Кривые ТГ и ДСК образца ТМК **II** при скорости нагрева 5 К/мин.

общему содержанию летучих компонентов (H_2O_2 и H_2O) в ТМК **II**, равному 3.4 мас.%. Далее происходит более глубокое разложение, которое начинается при ~200 °C и завершается при температуре ~260 °C. Потеря массы на этой стадии составляет 83.56 мас.%.

На кривой ДСК наблюдаются два экзотермических пика, соответствующих потерям массы на кривой ТГ. Первый пик соответствует температуре 188.2°C, а его площадь — $27.2 \, \text{Дж/г}$. По массспектрометрическим данным в температурном интервале первого экзотермического пика происходит выделение в газовую фазу кислорода и воды. Как следует из неизотермических гравиметрических данных, при температурах выше 160°C имеет место выход летучих компонентов из ТМК II. Этот процесс может сопровождаться структурным переходом с образованием γ-полиморфа CL-20, который термодинамически стабилен в условиях эксперимента. Оба эти процесса должны происходить с поглощением тепла, однако проявлений эндотермических эффектов на кривой ДСК не наблюдается. Вероятно, это связано с тем, что эндотермический эффект полиморфного превращения маскируется экзотермическим, имеющим большую абсолютную величину, эффектом термического разложения H_2O_2 .

Второй (основной) пик при температуре $242.3\,^{\circ}$ С и площади, равной $2498\,\,\mathrm{Дж/r}$, соответствует экзотермическому разложению образовавшегося γ -полиморфа CL-20. В продуктах разложения в высокотемпературной области методом масс-спектрометрии фиксируются: N_2O , N_2 , CO, CO_2 , NO_2 , NO, HCN, продукты с массами 34, 43, 52 и следы продуктов с массами 229 и 243. Суммарная теплота разложения TMK II, измеренная в неизотермических условиях, существенно меньше аналогичной величины, полученной в изотермических условиях ($4400\,\,\mathrm{Дж/r}$), что, вероятно, свя-

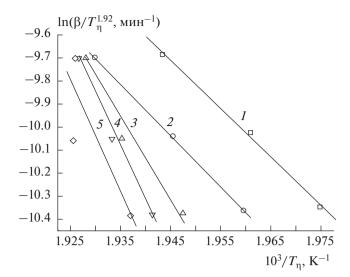


Рис. 7. Зависимость $\ln\left(\beta/T_{\eta}^{1.92}\right)$ от $1/T_{\eta}$ для определения энергии активации методом из работы [24] при различных значениях степени разложения η TMK **II**: величина $\eta=0.1,\,0.25,\,0.5,\,0.7$ и 0.8 для прямых $I,\,2,\,3,\,4$ и S соответственно.

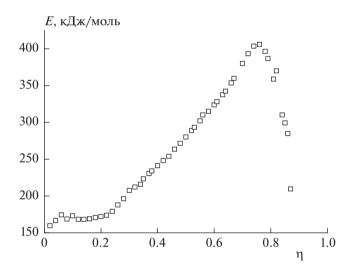


Рис. 8. Зависимость энергии активации E от степени разложения η TMK **II**, полученная по неизотермическим данным методом из работы [24].

зано с уносом из реакционной зоны продукта реакции двуокиси азота NO_2 с газом-носителем аргоном и уменьшением вклада в суммарную теплоту вторичных экзотермических реакций с ее участием.

Для неизотермических условий при постоянной скорости нагрева $\beta = \frac{dT}{dt}$ предполагается, что уравнение (1) принимает вид

$$\frac{d\eta}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\eta). \tag{3}$$

Это предположение приемлемо для одностадийного процесса, для которого изменение в экспериментальных условиях от изотермических к неизотермическим не влияет на кинетику реакции [19].

Интегрирование уравнения (3) дает

$$g(\eta) = \int_{0}^{\eta} \frac{d\eta}{f(\eta)} = \frac{AE}{\beta R} \left[\frac{\exp(-x)}{x} - \int_{x}^{\infty} \frac{\exp(-x)}{x} dx \right] =$$

$$= \frac{AE}{\beta R} p(x),$$
(4)

где
$$x = \frac{E}{RT}$$
, $p(x) = \frac{\exp(-x)}{x} - \int_{x}^{\infty} \frac{\exp(-x)}{x} dx$.

Интеграл уравнения (4) не имеет аналитического решения для неизотермической температурной программы. Поэтому был предложен ряд приближенных решений, которые легли в основу различных интегральных изоконверсионных методов [23]. Один из таких методов, изложенный в работе [24], позволяет получить наиболее точные значения E:

$$\ln \frac{\beta}{T_{\eta}^{1.92}} \cong \ln \frac{AR}{Eg(\eta)} + 3.7545 - -1.92 \ln E - 1.0008 \frac{E}{RT_{\eta}}.$$
 (5)

Использование данных ТГ, полученных при интенсивностях нагрева 5, 7 и 10 К/мин и массе образца примерно 2 мг, позволило определить значения энергии активации для различных величин глубины разложения с использованием метода из работы [24] (уравнение (5). Примеры определения энергии E для различных значений η представлены на рис. 7. На рис. 8 показана полученная зависимость E от η .

До значений $\eta \approx 0.2$ энергия активации E практически не изменяется и составляет около 170 кДж/моль. В дальнейшем величина E стремительно растет и достигает 406 кДж/моль при $\eta = 0.76$. Коэффициент детерминации R^2 вычисления энергии активации E по методу из работы [24] для значений ниже максимума составляет не менее 0.99, однако при значениях глубины реакции больше 0.76, когда энергия активации уменьшается, возрастает степень разброса точек.

Зависимость E от η для неизотермических данных отличается от аналогичной зависимости, полученной для изотермических данных (см. рис. 4). Причина состоит в том, что изотермические и неизотермические эксперименты проводятся в разных температурных областях, а процессы в твердой фазе обычно протекают по многостадийной кинетике, которая легко изменяется с температурой.

Обработку с подбором кинетического уравнения, примененную к неизотермическим данным,

| Основной наполнитель | Формула | Энтальпия образования, кДж/кг | Плотность, г/см ³ | $\alpha = 2O/(4C + H)$ | |
|-------------------------|---|-------------------------------|------------------------------|------------------------|--|
| TMK II | C ₁₂ H ₁₄ N ₂₄ O _{25.8} | 701.1 | 1.959 [15] | 0.83 | |
| α-CL-20 | $C_6H_6N_{12}O_{12}$ | 773 [30] | 1.960 [31] | 0.80 | |
| β-CL-20 | $C_6H_6N_{12}O_{12}$ | 949 [28] | 1.985 [31] | 0.80 | |
| γ-CL-20 | $C_6H_6N_{12}O_{12}$ | 898 [29] | 1.916 [31] | 0.80 | |
| ε-CL-20 | $C_6H_6N_{12}O_{12}$ | 857 [32] | 2.044 [32] | 0.80 | |

Таблица 1. Основные характеристики компонентов исследуемых топлив

не проводили. Обычно она приводит к параметрам Аррениуса, которые являются настолько неопределенными, что их нельзя сопоставлять с изотермическими величинами [19]. Имеет место кинетическая неоднозначность, приводящая к тому, что один и тот же процесс может быть описан как разными кинетическими уравнениями реакции, так и различными значениями энергии активации. Единственный приемлемый прием определения кинетических параметров из неизотермических данных представляет собой изоконверсионный способ кинетического анализа, не связанный с кинетическим уравнением реакции [23].

Оценка энергетического потенциала ТМК II как компонента смесевых твердых ракетных топлив

Переход от различных полиморфов CL-20 к ТМК II с одной стороны ведет к небольшому увеличению коэффициента кислородного баланса α от 0.80 до 0.83, но при этом и к снижению величины энтальпии образования. Величины плотностей различных полиморфов CL-20 и TMK II (см. табл. 1) также существенно влияют на баллистические характеристики топливных композиций, содержащих указанные полиморфы или ТМК II в качестве основных наполнителей. Каждая из указанных характеристик (энтальпия образования, кислородный баланс и плотность) существенно влияет на баллистические параметры. Для сравнения баллистического потенциала ТМК II с α-, β -, γ - и ϵ -полиморфами CL-20 был проведен расчет удельного импульса I_{sp} (при давлении в камере сгорания и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно) и эффективных величин удельного импульса $I_{ef}(n)$ (характеризующих баллистическую эффективность топлива на разных ступенях) для бинарных топливных композиций (активное связующее + изучаемый основной наполнитель) при таком соотношении компонентов, чтобы обеспечить одинаковые объемные содержания связующего 19 об. % в разных композициях (т.е. при близких реологических характеристиках неотвержденной топливной массы). В качестве активного связующего (АС) принимали смесь $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$ (поливнлметилтетразол, пластифицированный нитроглицерином с флегматизатором) с величиной энтальпии образования —757 кДж/кг и плотностью 1.49 г/см³ [25]. Расчетные исследования проводили стандартным способом, описанным во многих источниках [26, 27]. Энергетические характеристики твердых наполнителей представлены в табл. 1. Энтальпия образования $\left(\Delta H_f^{\circ}\right)$ ТМК II

табл. 1. Энтальпия образования $\left(\Delta H_f^{\circ}\right)$ ТМК II рассчитана как аддитивная величина смеси 1 (ϵ -CL-20) + 1 (β -CL-20) + 0.8 H_2O_2 (газ) + 0.2 H_2O_3 (газ), поскольку согласно данным работы [29] энтальпии образования БМК на базе CL-20 при-

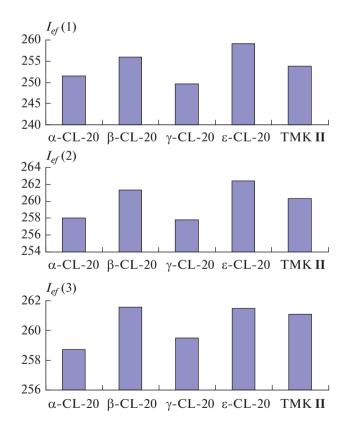


Рис. 9. Величины $Ie_f(1)$, $I_{ef}(2)$ и $I_{ef}(3)$ составов AC + наполнитель при объемном содержании AC 19 \pm 0.1%.

| Основной наполнитель | | АС, мас.% | ρ, г/см ³ | I_{sp} , c | $I_{et}(1)$, c | $I_{et}(2)$, c | $I_{et}(3)$, c |
|----------------------|-------|-------------|----------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Тип | мас.% | AC, Mac. /0 | р, 17см | r_{sp} , c | $T_{ef}(1), C$ | 1ef(2), C | 1ej(5), 6 |
| α-CL-20 | 84.85 | 15.15 | 1.871 | 254.4 | 251.5 | 258.0 | 258.7 |
| β-CL-20 | 85.0 | 15.0 | 1.891 | 256.8 | 255.9 | 261.3 | 261.6 |
| γ CL-20 | 84.55 | 15.45 | 1.835 | 256.1 | 249.6 | 257.8 | 259.5 |
| ε-CL-20 | 85.4 | 14.6 | 1.936 | 255.6 | 259.2 | 262.4 | 261.5 |
| TMK II | 84.85 | 15.15 | 1.870 | 256.8 | 253.8 | 260.3 | 261.1 |

Tаблица 2. Расчетные величины I_{sp} и $I_{ef}(n)$ топливных композиций AC + основной наполнитель при объемном содержании AC 19 \pm 0.1%

мерно аддитивны парциальным вкладам своих составляющих, а согласно рентгено-структурному анализу примерно половина фрагментов CL-20 в ТМК II упакована в виде ε-полиморфа и другая половина — в виде β-полиморфа.

В табл. 2 приведены результаты расчета, а рис. 9 иллюстрирует полученные данные.

Видно, что ε-полиморф CL-20 на всех ступенях опережает остальные наполнители, только на верхней ступени он практически эквивалентен βполиморфу. Но на верхней ступени, где преимущество в плотности є-полиморфа менее значимо, чем на нижних ступенях, ТМК II уступает ему и β -полиморфу лишь 0.4—0.5 с по величине $I_{ef}(3)$. Преимущество ТМК II над α- и γ-полиморфами достаточно значительно (2.4 и 1.6 с соответственно). На второй ступени по величине $I_{el}(2)$ ТМК II уступает ε- и β-полиморфам 2.1 и 1.0 с соответственно, но выигрывает у α- и γ-полиморфов 2.3 и 2.5 с соответственно. На нижней ступени преимущество ε- и β-полиморфов над ТМК II увеличивается до 5.4 и 2.1 с соответственно (в большей степени сказывается повышенная плотность 8-и β-полиморфов), преимущество же ТМК II по величине $I_{et}(1)$ над α - и γ -полиморфами составляет 2.3 и 4.2 с соответственно.

выводы

- 1. Установлено, что удаление в низкотемпературной области воды и продуктов разложения перекиси водорода из образца трехкомпонентного сокристаллизата CL-20 с молекулами перекиси водорода и воды не оказывает существенного влияния на скорость разложения ТМК II в высокотемпературном интервале.
- 2. При исследовании закономерностей реакции термического разложения ТМК II изотермическими и неизотермическими калориметрическими методами установлено, что процесс разложения на разных глубинах реакции лимитируется различными физико-химическими стадиями, что приводит к многообразной сложной зависимости энергии активации суммарной реакции от глубины реакции.

3. Баллистическая эффективность изученного образца тримолекулярного кристалла ТМК II в смесевых твердых топливах ниже, чем у ε - и β -полиморфов CL-20 на всех ступенях, но ТМК II выигрывает на всех ступенях у α - и γ -полиморфов.

Работа выполнена по темам государственного задания "Фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области создания энергетических конденсированных систем (ЭКС) различного назначения" (регистрационный номер АААА-А19-119101690058-9) и "Комплексные фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области физики и химии горения и тепломассообмена высокоэнергоемких твердых и жидких топлив (горючих) и материалов нового поколения для высокотемпературных камер сгорания прямоточных воздушно-реактивных двигателей (ПВРД)" (регистрационный номер АААА-А19-119120690042-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nielsen A. T., Chafin A.P., Christian S.L. et al. // Tetrahedron. 1998. V. 54. P. 11793; https://doi.org/10.1016/S0040-4020(98)83040-8
- 2. *Bolton O., Simke L.R., Pagoria P.F., Matzger A.J.* // Cryst. Growth Des. 2012. V. 12. № 9. P. 4311; https://doi.org/10.1021/cg3010882
- 3. *Herrmannsdörfer D., Klapötke T.M.* // Ibid. 2021. V. 21. № 3. P. 1708; https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01611
- 4. Herrmannsdörfer D., Stierstorfer J., Klapötke T.M. // Energ. Mater. Front. (China) 2021. V. 2. № 1. P. 51; https://doi.org/10.1016/j.enmf.2021.01.004
- 5. *Ghosh M., Sikder A.K., Banerjee S., Talawar M.B., Sikder N.* // Def. Technol. (China) 2020. V. 16. № 1. P. 188; https://doi.org/10.1016/j.dt.2019.05.018
- Feng R., Zhang S., Ren F., Gou R., Gao L. // J. Mol. Model. 2016. V. 22. Article 123; https://doi.org/10.1007/s00894-016-2998-9
- Song X., Wang Y., Zhao S., Li F. // RSC Adv. 2018. V. 8.
 № 59. P. 34126; https://doi.org/10.1039/c8ra04122a

- 8. *Hang G.Y., Yu W.L., Wang T., Wang J.T.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1141 P. 577; https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.03.126
- Bolton O., Matzger A.J. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2011. V. 50. P. 8960; https://doi.org/10.1002/anie.201104164
- 10. *Hang G.Y., Yu W.L., Wang T., Wang J.T.* // J. Mol. Model. 2018. V. 24. № 7. P. 158; https://doi.org/10.1007/s00894-018-3697-5
- 11. *Гончаров Т.К., Алиев З.Г., Алдошин С.М. и др. //* Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 2. С. 366; https://doi.org/10.1007/s11172-015-0870-1
- 12. *Yudin N.V., Sinditskii V.P., Filatov S.A. et al.* // Chem.PlusChem. 2020. V. 85. № 9. P. 1994; https://doi.org/10.1002/cplu.202000534
- 13. Bennion J.C., Chowdhury N.C., Kampf J.W., Matzger A.J. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2016. V. 55. № 42. P. 13118; https://doi.org/10.1002/anie.201607130
- 14. Игнатьева Е.Л., Лемперт Д.Б., Чуканов Н.В., Шилов Г.В., Алдошин С.М. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 4. С. 7.
- Чуканов Н.В., Шилов Г.В., Игнатьева Е.Л. и др. // Хим. физика. 2022.
- 16. *Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Машкинов Л.Б., Тернер Ю.Э.* // Тр. Шестой Всесоюз. конф. по калориметрии. Тбилиси: Мецниереба, 1973. С. 539.
- 17. *Korsounskii B.L.*, *Nedelko V.V.*, *Chukanov N.V.*, *Larikova T.S.*, *Volk F.* // Rus. Chem. Bull. 2000. V. 49. № 5. P. 812; https://doi.org/10.1007/BF02494701
- 18. *Nedelko V.V., Chukanov N.V., Raevskii A.V. et al.* // Propellants Explos. Pyrotech. 2000. V. 25. Issue 5. P. 255; https://doi.org/10.1002/1521-4087(200011)25:5<255:: AID-PREP255>3.0.CO;2-8
- Vyazovkin S., Wight C.A. // Annu. Rev. Phys. Chem. 1997. V.48. P. 125; https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.48.1.125

- 20. *Patil D.G.*, *Brill T.B.* // Combust. and Flame. 1991. V. 87. P. 145.
- Lobbecke S., Bohn M A., Pfeil A., Krause H. // Proc. 29th Intern. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe. 1998. P. 145.
- 22. Чуканов Н.В., Захаров В.В., Корсунский Б.Л., Червонный А.Д., Возчикова С.А. // Горение и взрыв. 2018. Т. 11. № 2. С. 118; https://doi.org/10.30826/CE18110216
- Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M. et al. // Thermochim. Acta. 2011. V. 520. P. 1; https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034
- 24. Starink M.J. // Ibid. 2003. V. 404. P. 163; https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00144-8
- 25. Lempert D.B., Nechiporenko G.N., Manelis G.B. // Cent. Eur. J. Energetic Mater. 2006. V. 3. № 4. P. 73.
- 26. *Гудкова И.Ю.*, *Зюзин И.Н.*, *Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061
- 27. Дорофеенко Е.М., Шереметев А.Б., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 33; https://doi.org/10.1134/S0207401X19080041
- 28. *Bourasseau S.* // J. Energetic Mater. 1990. V. 8. № 5. P. 416; https://doi.org/10.1080/07370659008225432
- 29. *Казаков А.И., Гончаров Т.К., Лемперт Д.Б. и др. //* Физика горения и взрыва. 2018. Т. 54. № 1. С. 99; https://doi.org/10.15372/FGV20180113
- 30. Golfier M. et al. // Proc., 29th Intern. Ann. Conf. of ICT. Karlsruhe. 1998. V. 3. P. 1.
- 31. Сысолятин С.В., Лобанова А.А., Черникова Ю.Т., Сакович Г.В. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 8. С. 830; https://doi.org/10.1070/RC2005v074n08ABEH001179
- 32. *Мирошниченко Е.А., Конькова Т.С., Иноземцев Я.О., Матюшин Ю.Н., Тушев Е.Б.* // Горение и взрыв. 2011. № 4. С. 294.