

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 548.33:547.416

СОКРИСТАЛЛИЗАТ α -CL-20 С ВОДОЙ И ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ КОМПОНЕНТ СМЕСЕВОГО ТВЕРДОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА

© 2022 г. Е. Л. Игнатъева^{1*}, Д. Б. Лемперт¹, Н. В. Чуканов¹,
Г. В. Шилов¹, С. М. Алдошин¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 16.12.2020;
после доработки 11.02.2021;
принята в печать 22.02.2021

Впервые синтезирован тримолекулярный сокристаллизат (I) 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (CL-20) с молекулами перекиси водорода и воды, получены его кристаллы. Методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии определены молекулярная и кристаллическая структура I. Найдено, что CL-20, перекись водорода и вода присутствуют в кристалле в мольном соотношении 1 : 0.26 : 0.14. Взаимное расположение молекул CL-20 в кристалле и их конформационное состояние такие же, как в α -полиморфе этого соединения. Включение малых молекул в структурные полости твердого энергоемкого соединения приводит к существенному увеличению плотности кристалла и всей топливной композиции и, таким образом, повышает величину эффективного импульса, особенно на нижних ступенях, даже в тех случаях, когда величина удельного импульса не возрастает или незначительно снижается. Плотность сокристаллизатора I на 4.1% выше плотности чистого α -CL-20.

Ключевые слова: 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан, перекись водорода, вода, сокристаллизаты, кристаллическая структура, удельный импульс, эффективный импульс.

DOI: 10.31857/S0207401X22040033

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых мощных взрывчатых соединений и ракетных топлив на основе полициклического нитрамина 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (CL-20), который имеет склонность к образованию сокристаллизатов (бимолекулярных кристаллов, БМК) с другими соединениями с образованием единой кристаллической структуры, продолжает привлекать внимание исследователей. Описано более сорока сокристаллизатов на базе бимолекулярных кристаллов CL-20 [1–15] с такими энергетическими соединениями, как тринитротолуол [1–3], октоген [4], бензотрифуроксан [5], трис-фуразаноазепин [6], 2,4-динитро-2,4-диазапентан [7], 2,4-динитро-2,4-диазагептан [7], 4,10-динитро-2,6,8,12-тетраокса-4,10-диазатетрациклододекан [8], Z-2-метокси-1-метилдиазен 1-оксид [9], трис-[1, 2, 5]-оксадиазоло[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин-7-амин [10]. Известны сокристаллизаты CL-20 с молекулами таких растворителей, как триацетат глицерина [11], диметилформамид [12], вода [13], N-метилпирролид, N,N-диметилацетамид, диэтиленгликоль [14], п-ксилол [15].

Перечисленные БМК имеют стехиометрический состав: составляющие их молекулы присутствуют в мольном отношении $n : m$ (n и m — целые числа), и позиции составляющих их атомов в кристаллических структурах имеют заселенность 100%. Особый интерес представляют так называемые псевдополиморфные сольваты [16, 17] — нестехиометрические сокристаллизаты органического энергоемкого соединения с небольшими молекулами (вода, перекись водорода, гидразин, метанол), которые могут присутствовать в БМК в переменных количествах и полностью или частично заселять имеющиеся структурные полости кристалла без изменения объема элементарной ячейки, что, естественно, приводит к повышению плотности основного наполнителя и может предоставить реальную возможность повышения баллистической эффективности ракетных топлив, даже если при этом удельный импульс незначительно снизится [18]. Ранее в ИПХФ РАН было показано [13, 18], что некоторые энергоемкие компоненты, например, октоген или CL-20, могут образовывать БМК с водой и такие БМК обеспечивают более высокие

баллистические эффективности, чем исходные октоген или CL-20.

В работе [19] сообщается о синтезе твердого сольвата $\text{CL-20} \cdot 0.25\text{N}_2\text{O}_4$, который имеет высокую плотность (1.98 г/см^3), высокую прогнозируемую скорость детонации, но при этом несколько более высокую, чем у соединения $\varepsilon\text{-CL-20}$, чувствительность к удару. К сожалению, кристаллическая структура этого БМК не изучена.

В работе [20] описаны два псевдополиморфных сольвата CL-20 с перекисью водорода в мольном соотношении 2 : 1, имеющие разные кристаллические структуры и кристаллографическую плотность 1.96 и 2.03 г/см^3 . Для этих БМК предполагаются высокие скорости детонации. В настоящей работе впервые получен твердый тримолекулярный комплекс (ТМК) — сокристаллизат CL-20 с молекулами перекиси водорода и воды в мольном отношении $\text{CL-20} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.26 : 0.14$ (комплекс I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы ТМК I, получали совместной кристаллизацией CL-20 с 35%-ной перекисью водорода из этилацетата. К раствору 1.4 г CL-20 в 30 мл этилацетата прикапывали 10 мл 35%-ной водной перекиси водорода и затем при температуре $20\text{--}30^\circ\text{C}$ медленно упаривали. Полученные кристаллы промывали этилацетатом и высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса.

Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ALPNA (Bruker) с приставкой НПВО. Волновые числа полос ИК-спектра (см^{-1}): $3694, 3549, 3051, 3036, 3024, 1600, 1555, 1326, 1289, 1255, 1229, 1161, 1122, 1092, 1080, 1049, 989, 942, 902, 875, 834, 824, 795, 762, 748, 739, 715, 687, 653, 624, 608, 588$.

Продукт изучен методом эксклюзионной хроматографии с помощью жидкостного хроматографа Waters (две колонки Agilent PL gel 5 мкм MIXED-C, $300 \times 7.5 \text{ мм}$), снабженного рефрактометрическим детектором. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран (ТГФ), температура измерений составляла 35°C , скорость элюирования — 1 мл/мин . Средние молекулярные массы рассчитывали по калибровочной кривой, полученной с использованием стандартных образцов молекулярной массы (полистирольный стандарт) с узким молекулярно-массовым распределением. Время удерживания составило 16.72 мин для CL-20 и 17.70 мин — для перекиси водорода.

Рентгенодифракционный эксперимент проводили на монокристаллом рентгеновском дифрактометре XCalibur с ССД-детектором EOS (Agilent Technologies, UK). Сбор, обработка данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены в программе CrysAlis PRO (Ox-

ford Diffraction). Кристаллы ТМК I исследованы при температуре 100 К . Кристаллическая структура расшифрована прямым методом с последующей серией синтезов Фурье. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Из разностных синтезов около атомов кислорода одной из NO_2 -групп молекулы CL-20 выявлены пики электронной плотности, что указывало на разупорядочение атомов кислорода в NO_2 . Разупорядоченные фрагменты уточнялись с наложением ограничений на длины связей, тепловые параметры и заселенности. Позиции атомов водорода в комплексе I рассчитаны геометрически и уточнены в схеме “наездника”. Из разностных синтезов Фурье выявлены три пика электронной плотности, которые были идентифицированы как атомы кислорода и были уточнены без наложения ограничений. Параметры элементарной ячейки и основные кристаллографические данные при температуре $T = 100 \text{ К}$ представлены в табл. 1. Дифференциальный термический анализ выполнен в атмосфере воздуха с использованием прибора “Thermoscan-2” (Аналитприбор, Россия) при скорости нагрева 10 К/мин и навеске 0.0224 г .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначальным подтверждением образования сокристаллизата служили ИК-спектры полученных бесцветных прозрачных кристаллов: ИК-спектр ТМК I (рис. 1) содержит полосы О—Н-валентных колебаний перекиси водорода (при 3549 см^{-1}) и воды (при 3694 см^{-1}). Следует отметить, что спектр полученных кристаллов в области $600\text{--}3750 \text{ см}^{-1}$ похож на спектр α -модификации CL-20, от которого отличается незначительными сдвигами полос. Как правило, α -модификацию CL-20 получают в виде псевдополиморфных гидратов, содержащих молекулы воды в цеолитных полостях каркаса, образованного молекулами CL-20 [13, 21].

Присутствие в ИК-спектре полосы при 3549 см^{-1} свидетельствует о наличии в кристаллах, наряду с молекулами воды, молекул перекиси водорода и, следовательно, об образовании тримолекулярного кристалла. Это первый пример сокристаллизата с CL-20, состоящего из молекул трех различных типов.

Тримолекулярный сокристаллизат I кристаллизуется в ромбической сингонии. Кристаллическая структура определена и уточнена в centrosymmetric пространственной группе $Pbca$. Взаимное расположение молекул CL-20 и их конформационное состояние в кристалле ТМК I практически такие же, как в структуре $\alpha\text{-CL-20}$ [13]. Заметим, что такую же конформацию имеют молекулы в структуре $\gamma\text{-CL-20}$.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные ТМК I

Эмпирическая формула	$C_6H_{7.32}N_{12}O_{12.66}$
Молекулярная масса	448.75
Температура, К	100(1)
Длина волны, Å	0.71073
Система, пространственная группа	ромбическая, <i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	9.4810(4)
<i>b</i> , Å	13.1374(5)
<i>c</i> , Å	23.3924(11)
α , °	90
β , °	90
γ , °	90
Объем элементарной ячейки <i>V</i> , Å ³	2913.7(2)
Число молекул в элементарной ячейке; <i>Z</i> ; расчетная плотность, г/см ³ <i>d</i> _{выч}	8; 2.046
Коэффициент поглощения μ , мм ⁻¹	0.198
Число электронов в элементарной ячейке <i>F</i> (000)	1818
Размеры кристалла, мм	0.20 × 0.20 × 0.15
Диапазон угла $\theta_{min}-\theta_{max}$, °	3.10–26.07
Измерено отражений/независимых отражений <i>N</i> _{общ} / <i>N</i> _{незав}	7238/2878 (<i>R</i> _{int} = 0.0248)
Количество независимых отражений с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2262
Количество независимых параметров	348
Фактор GooF	1.022
<i>R</i> -фактор (для <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0375, <i>wR</i> ₂ = 0.0816
<i>R</i> -фактор (по всем отражениям)	<i>R</i> ₁ = 0.0535, <i>wR</i> ₂ = 0.0881
Остаточная электронная плотность (max/min), е · Å ⁻³	0.264/0.280

На рис. 2 представлена молекулярная структура, асимметричная часть которой включает одну молекулу CL-20, имеющую ту же конформацию, что и в α - и γ -CL-20, и три атома кислорода (O13, O14, O14') с заселенностью 0.26(2), 0.30(2), 0.10(2) соответственно. В молекуле CL-20 разупорядочен один из NO₂-фрагментов с заселенностью 0.81(1) (O2, O1) и 0.19(1) (O2', O1').

Расстояние между атомами O13 и O14 составляет 1.489(19) Å, что позволило предположить наличие перекиси водорода HO13–O14H с заселенностью 0.26, а оставшиеся 4% атомов кислорода (в позиции O14) и 10% атомов кислорода (в позиции O14') идентифицируются нами как атомы, принадлежащие молекулам воды. Таким образом, по данным рентгеноструктурного анализа на одну молекулу CL-20 в кристалле приходится 0.26 молекул перекиси водорода и 0.14 молекул воды. На одну элементарную ячейку приходится восемь молекул CL-20, примерно две молекулы перекиси водорода и около одной (точнее, 1.12) молекулы воды.

Так как молекулы H₂O₂ и H₂O разупорядочены относительно центра инверсии, атомы водорода в них не определяются из разностных синтезов Фурье в связи с малой заселенностью их позиций. В нашем случае кристаллическая структура ТМК I практически совпадает со структурой, представленной в работе [20]. Отличие состоит в том, что, по данным работы [20], в их структуре отсутствует вода, а молекул перекиси водорода в два раза больше, но они также разупорядочены относительно центра инверсии. Для того, чтобы удостовериться, что в исследуемом кристалле присутствуют молекулы как перекиси водорода, так и воды, были выполнены ИК-спектроскопические исследования именно того кристалла, с которым был проведен рентгеновский эксперимент. Полученные данные подтвердили, что в кристалле находятся молекулы H₂O и H₂O₂. Нами были определены параметры элементарной ячейки ТМК I при комнатной температуре на монокристалльном дифрактометре и рассчитана плотность, которая составила 2.004 г/см³, что на 4.1% выше плотности безводной α -модификации CL-20, которая, по данным работы [13], составляет 1.925 г/см³.

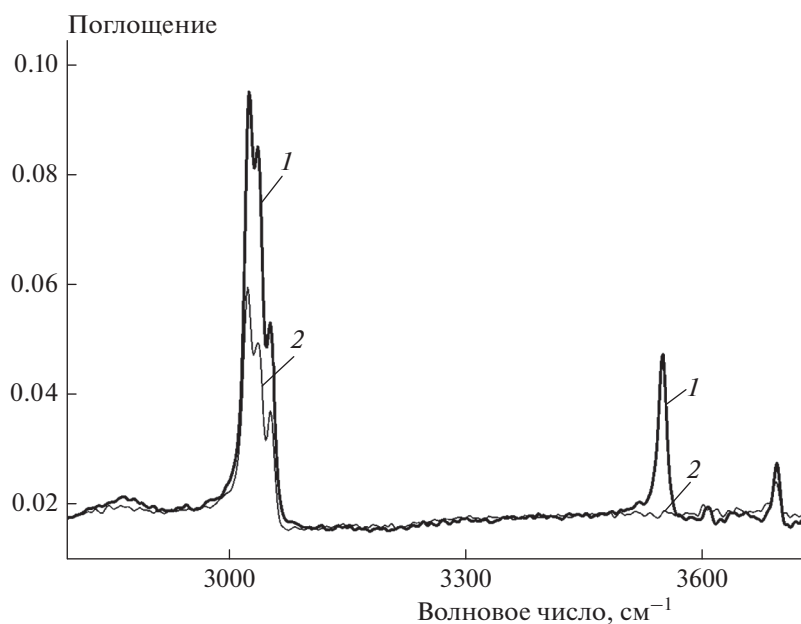


Рис. 1. ИК-спектры ТМК I (кривая 1) и псевдополиморфного гидрата α -CL-20 (кривая 2).

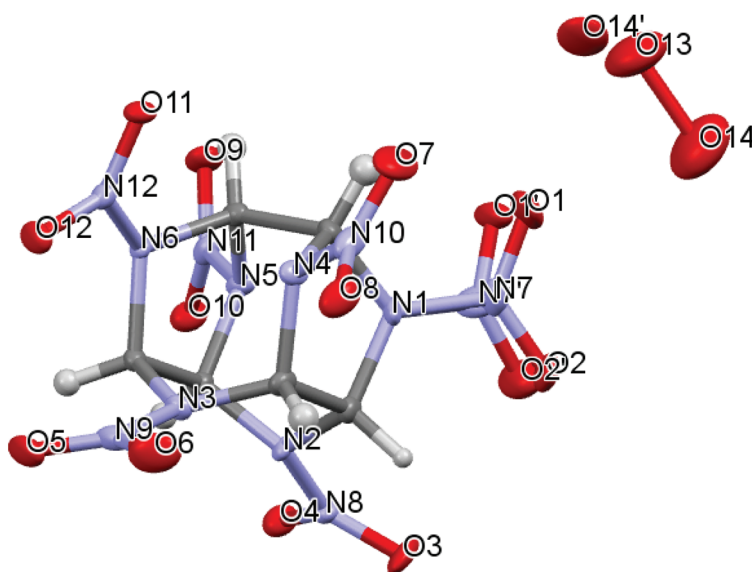


Рис. 2. Молекулярная структура ТМК I. Атомы представлены в виде эллипсоидов тепловых колебаний.

Для сравнения нами исследована кристаллическая структура γ -модификации CL-20, в кристаллах которой молекулы CL-20 имеют ту же конформацию, что и ТМК I и α -CL-20. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, кристаллическая структура расшифрована и уточнена в пространственной группе $P2_1/n$. Параметры элементарной ячейки при температуре 150 К равны: $a = 13.0525(4)$ Å, $b = 8.1653(3)$ Å, $c = 14.7562(5)$ Å, $\beta = 108.625(4)^\circ$, $V = 1490.32(8)$ Å³; $Z = 4$; плотность

составляет 1.953 г/см³. Сокристаллизат ТМК I кристаллизуется в ромбической сингонии, число формульных единиц, приходящихся на ячейку, $Z = 8$.

Для удобства сравнения рассчитаем объем, приходящийся на одинаковое число молекул CL-20, например, на 4. Для этого объем элементарной ячейки ТМК I разделим на 2, в результате чего получаем 1460.45 Å³. Как видно, объем сокристаллизата, приходящийся на 4 формульные единицы,

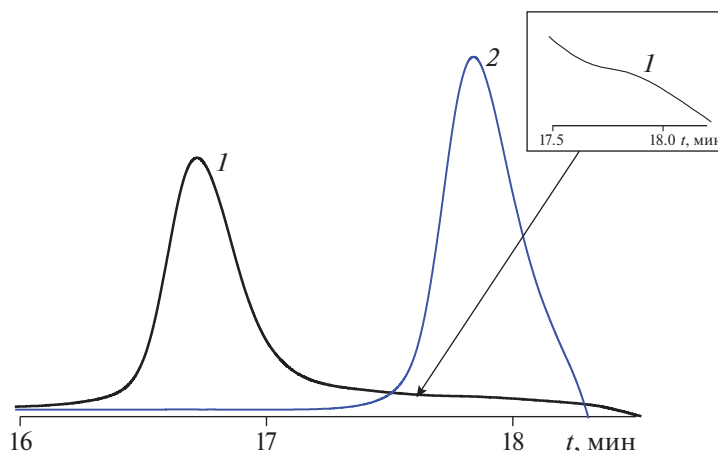


Рис. 3. Хроматограммы ТМК I (1) и H_2O_2 (2); полистрольный стандарт, ТГФ. На вставке — увеличенный фрагмент кривой 1.

при температуре 150 К на 2% меньше, чем у чистого соединения γ -CL-20 при той же температуре. Таким образом, увеличение плотности ТМК I относительно γ -модификации CL-20, в которой молекулы находятся в том же конформационном состоянии, что и в ТМК I, происходит как за счет увеличения молекулярной массы, так и вследствие уменьшения объема, приходящегося на одинаковое количество формульных единиц. Следует отметить, что кристаллы ТМК I устойчивы при длительном хранении, так как повторное исследование кристаллов сокристаллизата, выдержанных в течение одного года при обычных условиях хранения, показало, что состав его не изменился.

По данным эксклюзионной хроматографии (рис. 3) массовое отношение CL-20 : H_2O_2 в ТМК I составляет 96 : 4. Воду данным методом увидеть не представляется возможным. Полученное рентгеноструктурным анализом молярное соотношение компонентов CL-20 : H_2O_2 : H_2O = 1 : 0.26 : 0.14 приблизительно соответствует массовому соотношению 97 : 2 : 1. Однако оценка содержания перекиси водорода на основе данных эксклюзионной хроматографии (рис. 3) дает величину 4 мас.%. Это расхождение можно объяснить тем, что рентгеноструктурным анализом был исследован конкретный монокристалл, а хроматографическим методом — смесь полученных кристаллов, возможно, имеющих несколько различающееся соотношение компонентов.

Предварительные исследования термической стабильности ТМК I были проведены в неизотермическом режиме. На термограмме ДСК сокристаллизата I (рис. 4) наблюдается слабый эндотермический сигнал при температуре 164°C, что можно объяснить процессом выделения перекиси водорода и/или воды и разрушением сокристаллизата. Мощный экзотермический пик, который

наблюдается при температуре 238°C, очевидно, относится к разложению CL-20. Следует отметить, что кристаллы α -CL-20 при такой же скорости нагрева показывают максимальную скорость тепловыделения при более низкой температуре, а именно при 230°C. Таким образом, можно сделать вывод, что термическая стабильность ТМК I не ниже, чем у α -CL-20.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СМЕСЕВОГО ТВЕРДОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА НА БАЗЕ ТМК I КАК ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА

В работе [22] было показано, что в некоторых БМК CL-20 с малоразмерными молекулами, например, с водой, внедрение малых молекул в кристаллическую структуру осуществляется в свобод-

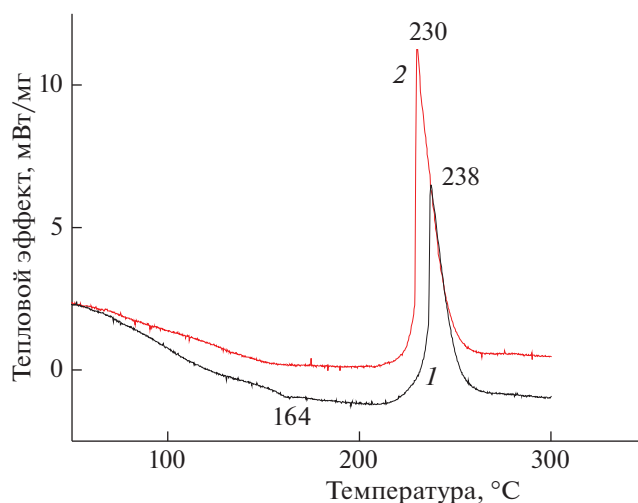


Рис. 4. Кривые ДСК ТМК I (1) и α -CL-20 (2).

ные полости кристаллической решетки CL-20, не изменяя параметров элементарной ячейки, но увеличивая плотность вещества. Это приводит к тому, что внедрение малых молекул с низкой энтальпией образования (ΔH_f°) в структуру CL-20 снижает величину удельного импульса I_{sp} , но влечет за собой рост плотности композиции. Баллистическая эффективность ракетных топлив зависит не только от величины удельного импульса I_{sp}

(ее рассчитывали с помощью стандартной программы расчета высокотемпературных химических равновесий ТЕРРА [23]), но и от плотности композиции.

Относительную баллистическую эффективность ракетных топлив с разными значениями I_{sp} и плотностями ρ можно оценить с помощью приведенного эффективного импульса $I_{ef}(n)$ по формулам [24]:

$$I_{ef}(1) = I_{sp} + 100(\rho - 1.9) \text{ для первой ступени,} \quad (I)$$

$$I_{ef}(2) = I_{sp} + 50(\rho - 1.8) \text{ для второй ступени,} \quad (II)$$

$$I_{ef}(3) = I_{sp} + 25(\rho - 1.7) \text{ для третьей ступени,} \quad (III)$$

где ρ — плотность состава. Поэтому не исключено, что, даже если небольшая доля воды и снижает величину импульса I_{sp} , при определенном выигрыше в плотности все же возможен рост баллистической эффективности, причем чем ниже ступень, тем более ярко это будет проявляться.

В настоящей работе поставлена задача — сравнить баллистическую эффективность трех компонентов: α -CL-20, ϵ -CL-20 и ТМК I. Для сравнения необходимо знать величины их ΔH_f° и плотности. Из литературных источников известно, что для ϵ -CL-20 — $\Delta H_f^\circ = 857.5$ кДж/кг, $\rho = 2.04$ г/см³ [25]; для α -CL-20 — $\rho = 1.925$ г/см³ [13]. Величину ΔH_f° для этой модификации не удалось найти, поэтому

она была оценена следующим образом: по данным из работы [26] ΔH_f° безводной γ -модификации на 1.6 ккал/моль ниже, чем у ϵ -модификации CL-20, и, таким образом, равна 88.2 ккал/моль (842.5 кДж/кг).

Энтальпия образования ТМК I вычислена по формуле, полученной по данным работы [26]:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(\text{ТМК I}) &= \Delta H_f^\circ(\gamma) + \\ &+ 0.14\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 0.26\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) - \\ &- 3.8(0.14 + 2 \cdot 0.26) \text{ ккал/моль,} \end{aligned}$$

где $\Delta H_f^\circ(\gamma)$ — ΔH_f° безводной γ -модификации (она, по данным работы [26], ниже, чем у ϵ -CL-20 на 1.6 ккал/моль и, таким образом, равна

Таблица 2. Величины I_{sp} , $I_{ef}(n)$ составов, содержащих алюминий (в указанных количествах), активное связующее (18 об.%) и основной наполнитель (остальное)

Основной наполнитель	Al, %	АС, вес. %	T, К	I_{sp} , с	ρ , г/см ³	$I_{ef}(1)$, с	$I_{ef}(2)$, с	$I_{ef}(3)$, с
ϵ -CL-20	0	13.8	3450	255.7	1.941	259.8	262.8	261.7
	4	13.7	3600	257.7	1.960	263.7	265.7	264.2
	8	13.6	3750	259.2	1.979	267.1	268.1	266.2
	12	13.45	3870	260.2	1.999	270.2	270.2	267.7
	16	13.3	3940	260.3	2.020	272.3	271.3	268.3
α -CL-20	0	14.45	3450	255.4	1.848	250.2	257.8	259.1
	8	14.2	3740	259.0	1.890	258.0	263.5	263.8
	12	14.05	3860	260.1	1.912	261.3	265.7	265.4
	16	13.9	3940	260.2	1.935	263.7	267.0	266.1
ТМК I	0	14	3430	255.5	1.912	256.6	261.0	260.7
	4	13.9	3570	257.3	1.931	260.5	263.9	263.2
	8	13.75	3720	258.8	1.952	264.0	266.4	265.1
	12	13.6	3850	259.9	1.972	267.1	268.5	266.7
	16	13.45	3940	260.1	1.994	269.5	269.8	267.5

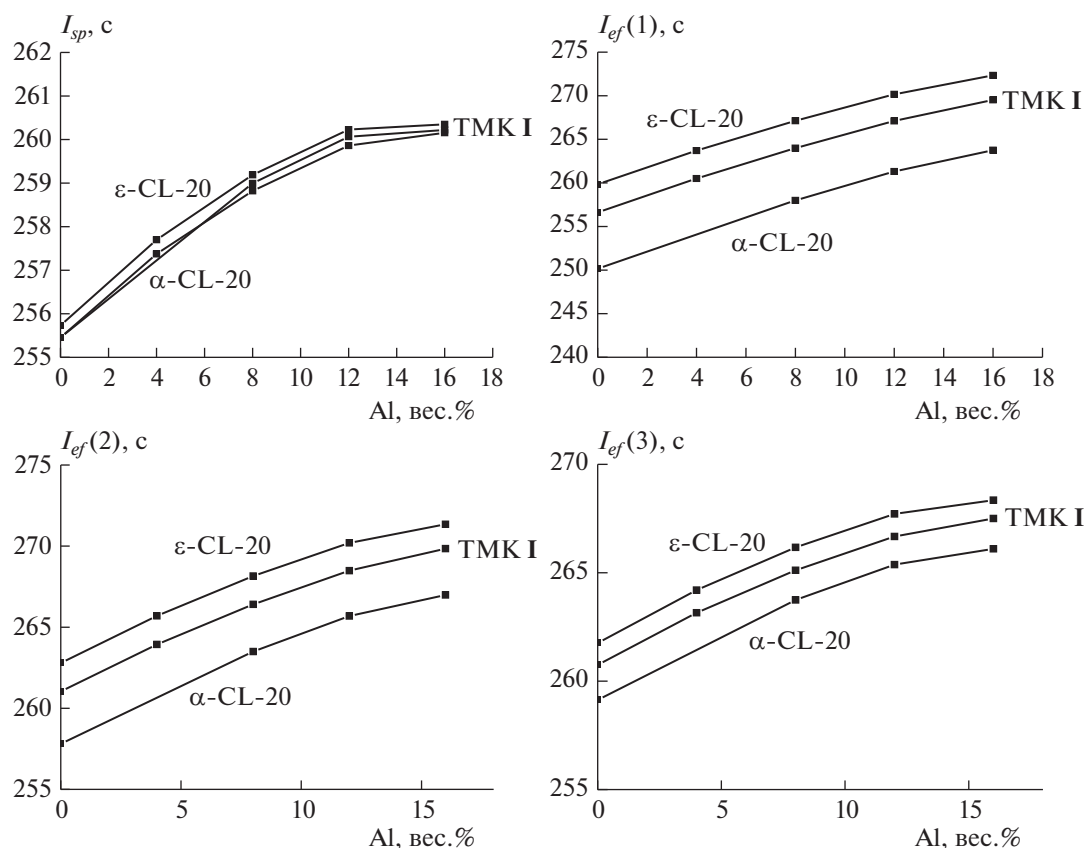


Рис. 5. Величины импульсов I_{sp} и $I_{ef}(n)$ ($n = 1, 2, 3$) составов, содержащих алюминий, активное связующее (18 об.%) и основной наполнитель (ϵ -CL-20, α -CL-20 или ТМК I).

88.2 ккал/моль или 843 кДж/кг); $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$ и $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) - \Delta H_f^\circ$ этих молекул в газовой фазе (соответственно, -57.8 и -31.8 ккал/моль); 3.8 — значение энергии водородной связи, соответствующей полосе при $\sim 3550 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре; 0.14 и 0.26 — мольные содержания воды и перекиси водорода на моль CL-20; коэффициент “2” перед 0.26 отражает тот факт, что молекула перекиси водорода в ТМК I, согласно данным рентгеноструктурного анализа, образует две водородные связи, тогда как молекула воды по стерическим причинам образует только одну водородную связь; ван-дерваальсовыми взаимодействиями воды и перекиси мы пренебрегаем (они значительно слабее водородных связей).

Таким образом, из приведенного выше уравнения получаем $\Delta H_f^\circ(\text{ТМК I}) = 69.3$ ккал на моль ТМК I, т.е. 645 кДж/кг. Рассчитанная по рентгеновским данным плотность ТМК I, как было сказано выше, при комнатной температуре равна 2.004 г/см^3 .

Для безводной α -модификации ΔH_f° ниже на 1.4 ккал/моль, т.е. на 13.4 кДж/кг и $\Delta H_f^\circ(\alpha) = 829.6$ кДж/кг. Таким образом замена γ -модифи-

кации CL-20 на α -модификацию при содержании основного компонента $\sim 85\%$ приведет к снижению удельного импульса лишь на 0.1 с, что совсем незначительно.

Для сравнения относительной эффективности трех перечисленных компонентов в качестве основных наполнителей СТРТ использовали такой же подход, который применяется в последние годы [27–29], а именно, поскольку CL-20 и ТМК I имеют величины коэффициента обеспечения молекулы кислородом не выше 0.822, то применяли активное связующее (АС, $\text{C}_{18.96}\text{H}_{34.64}\text{N}_{19.16}\text{O}_{29.32}$; $\Delta H_f^\circ = -757$ кДж/кг; $\rho = 1.49 \text{ г/см}^3$) [27] в количестве, соответствующим 18 об.%, переменное (от 0 до 18%) содержание алюминия, а остальное — один из выбранных наполнителей.

Полученные данные (табл. 2, рис. 5) показывают, что в ряду $\epsilon\text{-CL-20} \rightarrow \text{ТМК I} \rightarrow \alpha\text{-CL-20}$ баллистическая эффективность падает на всех трех ступенях, эффективность падает симбатно плотности основного наполнителя, причем чем ниже номер ступени, тем преимущество более плотного наполнителя выражается более ярко, что естественно, так как согласно формулам (I)–(III) “цена” плотности выше у топлив, предназначен-

ных для более низких ступеней. Величины $I_{ef}(1)$ в составах на базе ϵ -CL-20 выше на ~ 10 с, чем в составах на базе α -CL-20 и на ~ 3 с по сравнению с составами на базе ТМК I. Выигрыш в величинах $I_{ef}(2)$ достигает 5 и 2 с соответственно, а в величинах $I_{ef}(3)$ — примерно 3 и 1.5 с соответственно. Интересно отметить, что величины I_{sp} , которые не зависят от плотности, очень близки для каждого значения содержания алюминия и различаются не более, чем на 0.5 с для всех трех наполнителей. Это говорит о том, что основной причиной различия в баллистических характеристиках составов на основе ϵ -CL-20, ТМК I и α -CL-20 является именно плотность.

При образовании многих БМК взаимное расположение молекул CL-20 отличается от их расположения в структуре ϵ -полиморфа, в котором реализуется наиболее плотная упаковка. Кроме того, молекулы CL-20 в кристаллах БМК имеют иную конформацию, чем в кристалле ϵ -CL-20, что, в свою очередь, может препятствовать плотной упаковке CL-20 в сокристаллизате. Результаты настоящего исследования позволяют предположить, что если бы удалось создать комплексы, в которых CL-20 имел бы то же конформационное состояние, что и в ϵ -полиморфе, такой комплекс был бы более энергоемким компонентом СТРТ, чем ϵ -CL-20.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены совершенные кристаллы трехкомпонентного сокристаллизата CL-20 с молекулами перекиси водорода и воды (ТМК I), что позволило выполнить его рентгеноструктурный анализ. Несмотря на то, что взаимное расположение молекул CL-20 в структуре I и их конформационное состояние такие же, как в α -полиморфе CL-20, вхождение молекул H_2O и H_2O_2 в структурные полости кристалла без существенного изменения параметров элементарной ячейки приводит к заметному повышению баллистической эффективности составов на основе ТМК I по сравнению с составами на основе α -CL-20 за счет увеличения плотности. Учитывая, что позиции H_2O и H_2O_2 в структуре ТМК I частично вакантны, можно предположить возможность синтеза ТМК с более высокой степенью заселенности этих позиций и, следовательно, еще более высокой плотностью.

Работа выполнена в соответствии с темами госзадания, регистрационные номера АААА-А19-119101690058-9 (синтез, ИК-спектроскопия и расчет баллистической эффективности) и АААА-А19-119092390076-7 (рентгеноструктурное исследование).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bolton O., Matzger A.J. // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2011. V. 50. № 38. P. 8960; <https://doi.org/10.1002/anie.201104164>
2. Liu Y., An C., Luo J., Wang J. // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 2018. V. 74. P. 385; <https://doi.org/10.1107/S2052520618008442>
3. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 6. С. 1354.
4. 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>
5. Yang Z., Li H., Zhou X. et al. // *Ibid.* № 11. P. 5155.
6. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К. и др. // *Журн. структ. химии.* 2014. Т. 55. № 2. С. 348.
7. Гончаров Т.К., Алиев З.Г., Алдошин С.М. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. № 2. С. 366.
8. Chen P.-Y., Zhang L., Zhu S.-G., Cheng G.-B. // *Can. J. Chem.* 2015. V. 93. № 6. P. 632.
9. Зюзин И.Н., Алиев З.Г., Гончаров Т.К., Игнатъева Е.Л., Алдошин С.М. // *Журн. структ. химии.* 2017. Т. 58. № 1. С. 119; <https://doi.org/10.15372/JSC20170117>
10. Алиев З.Г., Гончаров Т.К., Дашко Д.В., Игнатъева Е.Л., Васильева А.А., Шишов Н.И., Корчагин Д.В., Милехин Ю.М., Алдошин С.М. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. № 4. С. 694.
11. Алдошин С.М., Алиев З.Г., Гончаров Т.К. и др. // *Там же.* 2011. № 7. С. 1372.
12. Millar D.I.A., Maynard-Casely H.E., Allan D.R. et al. // *Cryst. Eng. Comm.* 2012. V. 14. № 10. P. 3742; <https://doi.org/10.1039/c2ce05796d>
13. Головина Н.И., Раевский А.В., Чуканов Н.В., Корсунский Б.Л., Шилов Г.В., Атомян Л.О., Алдошин С.М. // *Рос. хим. журн.* 2004. Т. 48. № 1. С. 41.
14. Теплов Г.В., Попок В.Н. // *Ползуновский вестник.* 2014. № 3. С. 114.
15. Shen F., Penghao Lv., Sun C. et al. // *Molecules.* 2014. V. 19. № 11. P. 18574.
16. Bernstein J. *Polymorphism in Molecular Crystals.* Oxford, UK: Clarendon Press, 2002.
17. Taylor A., Atwood D. *Physicochemical Principles of Pharmacy.* London: Pharmaceutical Press, 2011.
18. Лемперт Д.Б., Чуканов Н.В. // *Физика горения и взрыва.* 2014. Т. 50. № 5. С. 43.
19. Yudin N.V., Sinditskii V.P., Filatov S.A. et al. // *Chem. Plus Chem.* 2020. V. 85. P. 1994; <https://doi.org/10.1002/cplu.202000534>
20. Bennion J.C., Chowdhury N.C., Kampf J.W. et al. // *Angew. Chem.* 2016. V. 128. P. 1; <https://doi.org/10.1002/anie.201607130>
21. Ou Y., Jia H., Chen B. et al. // *J. Beijing Institute of Technology (in Chinese).* 1999. V. 19. № 5. P. 631.
22. Lempert D.B., Chukanov N.V. // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2014. V. 11. № 2. P. 285.
23. Трусов Б.Г. // *Тез. докл. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике.* СПб: НИИ химии СПбГУ, 2002.

24. Павловец Г.Я., Цуцуран В.И. Физико-химические свойства порохов и ракетных топлив. М.: Изд-во Минобороны, 2009.
25. Мирошниченко А., Конькова Т.С., Иноземцев Я.О. и др. // Горение и взрыв. 2011. № 4. С. 294.
26. Головина Н.И., Утенышев А.Н., Боженко К.В., Чуканов Н.В., Захаров В.В., Корсунский Б.Л. // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 7. С. 1302.
27. Дорофеев Е.М., Шереметев А.Б., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 10. С. 33; <https://doi.org/10.1134/S1990793119040183>
28. Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 53; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030061>
29. Зюзин И.Н., Гудкова И.Ю., Лемперт Д.Б. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 52; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20090149>