

УДК 548.33:547.416:662.2-39

# ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ МАЛОРАЗМЕРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ, ОККЛЮДИРОВАННЫЕ В СТРУКТУРНЫХ ПОЛОСТЯХ КРИСТАЛЛА

Д. Б. Лемперт, Н. В. Чуканов

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

Проведен анализ возможностей повышения баллистической эффективности твердых ракетных топлив с использованием в качестве компонента твердых кристаллогидратов или кристалло-сольватов  $\alpha$ -модификации гексанитрогексаазаизовюрцитана (CL-20). Если окклюдированные в основном веществе небольшие молекулы (вода, гидразин, метанол) заключены в структурную полость кристалла основного компонента и, следовательно, параметры кристаллической решетки не меняются относительно исходного соединения, то за счет повышения плотности компонента существует реальная возможность повысить баллистическую эффективность ракетных топлив, созданных на базе исходного энергетического соединения.

Ключевые слова: гексанитрогексаазаизовюрцитан, CL-20, твердые сольваты, удельный импульс, баллистическая эффективность.

## ВВЕДЕНИЕ

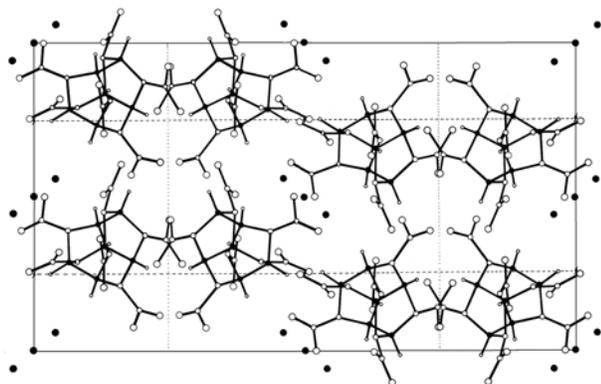
Известно [1–3], что многие органические вещества, в том числе энергоемкие соединения, перспективные компоненты твердых ракетных топлив, могут существовать в виде полиморфных модификаций, в кристаллической структуре которых имеются достаточно крупные пустоты, куда может быть помещена небольшая молекула, например, вода. Весьма интересными примерами таких полиморфов, в которых окклюдируемая вода играет стабилизирующую роль, являются  $\gamma$ -модификация октогена и  $\alpha$ -модификация гексанитрогексаазаизовюрцитана (2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5.5.0.0<sup>3.11</sup>.0<sup>5.9</sup>]додекан, HNIW, CL-20). Содержание воды, стабилизирующей эти модификации, может быть переменным; при этом параметры кристаллической решетки практически не изменяются. В работе [1] сольватные кристаллы, из которых растворитель можно удалить без значительного изменения рентгеновской дифракционной картины, было предложено рассматривать как псевдополиморфные. В отличие от большинства кристаллогидратов (или, в более общем случае, кристаллосольватов или стехиометрических кристаллических молекулярных соединений), в псевдополиморфных сольватах содержание сольватирующего агента может

быть переменным, а занимаемые им структурные позиции в кристалле — в той или иной степени вакантными. Хорошо известным примером таких соединений являются цеолиты с переменным содержанием воды в структурных полостях и каналах.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа [3] молекулы воды в  $\gamma$ -октогене и  $\alpha$ -CL-20 занимают фиксированные, но при этом частично вакантные позиции. В частности, в образце  $\gamma$ -октогена, структура которого изучена [3], молекулы октогена и воды присутствуют в отношении 4 : 1, что соответствует заселенности позиций H<sub>2</sub>O, равной 0.5. При полной заселенности позиций воды ее содержание может достигать 3 %.

В  $\alpha$ -CL-20 положения молекул воды образуют группы из трех структурных позиций (рисунок). Две крайние из них могут свободно заселяться одновременно, а присутствие H<sub>2</sub>O одновременно в крайней и центральной позициях стерически затруднено.

Теоретически в  $\alpha$ -модификацию CL-20 может входить до 6.2 % воды (что соответствует трем молекулам воды на две молекулы CL-20), но, как правило, ее содержание не превышает 4 ÷ 5 %. Вхождение воды в структурные полости происходит без изменения параметров решетки; при этом, разумеется, плотность кристалла повышается. Например, если плотность  $\alpha$ -модификации CL-20 равна  $\rho = 1.925$  г/см<sup>3</sup>, то включение 5 % воды внутрь кристаллической



Кристаллическая структура гидрата  $\alpha$ -CL-20 — проекция на плоскость ( $b$ ,  $c$ ):  
позиции молекул воды затемнены

решетки повышает плотность на те же 5 %, т. е. приводит ее к  $2.02 \text{ г/см}^3$ .

Именно это явление: вхождение молекул воды в структуру энергоемкого соединения без изменения параметров кристаллической решетки — можно использовать в тех энергетических системах, эффективность которых во многом зависит от плотности, например, взрывчатые составы, ракетные топлива.

С другой стороны, стандартная энтальпия образования такого «псевдополиморфного гидрата» [1] может измениться относительно аддитивной величины. Если процесс образования такой смешанной системы протекает без изменения теплосодержания, то энтальпия образования будет равна сумме парциальных энтальпий образования составляющих. Если теплосодержание изменяется, то на эту же величину энтальпия образования будет отличаться от аддитивной.

В  $\alpha$ -CL-20 и  $\gamma$ -октогене только один атом водорода молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  образует водородную связь, а второй атом водорода свободен [4, 5]. Таким образом, удаление молекулы воды из  $\alpha$ -CL-20 требует разрыва одной водородной связи. Оценка прочности этой связи по данным калориметрии (без учета ван-дер-ваальсовых и диполь-дипольных взаимодействий структурной воды) и ИК-спектроскопии дает соответственно 15.5 и 15.9 кДж/моль воды [4]. Согласно данным квантово-химических расчетов [4] полная энергия взаимодействия воды с  $\alpha$ -модификацией CL-20 составляет  $\approx 16.8$  кДж/моль воды. Отсюда стандартная энтальпия образования псевдополиморфного гидрата  $\alpha$ -CL-20  $\cdot n\text{H}_2\text{O}$  рассчитывается как

аддитивная величина парциальных энтальпий образования безводного  $\alpha$ -CL-20 ( $+773$  кДж/кг [6]) и воды со стандартной энтальпией образования, равной при учете вклада межмолекулярных взаимодействий  $-241.8 - 16.8 = -258.6$  кДж/моль воды  $= -14\,359$  кДж/кг, где  $-241.8$  кДж/моль — стандартная энтальпия образования газообразной воды.

Например, если содержание воды в гидрате составляет 5 % (а это  $\approx 1.3$  молекулы воды на одну молекулу CL-20), то стандартная энтальпия образования такого гидрата  $\Delta H_f^0 = 0.95 \cdot 773 + 0.05 \cdot (-14\,359) \approx 16$  кДж/кг.

Как уже упоминалось выше, при применении энергоемких соединений большое значение имеет плотность, поэтому важно оценить, как изменятся баллистические характеристики композиции смесового твердого ракетного топлива при замене индивидуального  $\alpha$ -CL-20 на описанный выше его псевдополиморфный гидрат.

Для расчетов взята композиция, близкая к реальной, состава 20 % Al + 14 % активного связующего ( $\text{C}_{18.96}\text{H}_{34.64}\text{N}_{19.16}\text{O}_{29.32}$ ,  $\Delta H_f^0 = -757$  кДж/кг,  $\rho = 1.49 \text{ г/см}^3$  [7]) + 10 % ПХА + 56 % CL-20. Использовалась стандартная программа термодинамического расчета равновесия химических реакций ТЕРРА [8] при давлении в камере сгорания и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно. В результате получено, что в композиции с безводным  $\alpha$ -CL-20 удельный импульс  $I_{sp}$  равен 256.4 с, температура в камере сгорания  $T_c = 3970$  К, плотность состава  $\rho = 1.960 \text{ г/см}^3$ . Замена безводного  $\alpha$ -CL-20 его гидратом с 5 % воды приводит к  $I_{sp} = 255.3$  с,  $T_c = 3918$  К,  $\rho = 2.009 \text{ г/см}^3$ , т. е. значение  $I_{sp}$  падает на 1.1 с, но плотность повышается на  $\approx 0.05 \text{ г/см}^3$ . Как хорошо известно, роль плотности при использовании топлив на различных ступенях ракетных систем и в ракетных двигателях с разными объемно-массовыми характеристиками различна. Баллистическую эффективность составов смесового твердого ракетного топлива для одноступенчатых ракет оценивали по преобразованной формуле Циолковского [9]

$$W = gI_{sp} \ln(1 + \rho F),$$

где  $W$  — скорость, достигаемая ракетой по завершении сгорания топлива,  $g = 9.81 \text{ м/с}^2$  — ускорение свободного падения,  $F$  — отношение объема топлива к массе сухой конструкции.

Энергетические характеристики составов исследуемого твердого ракетного топлива

Номер состава	1	2	3	4	5	
Модификация CL-20	$\epsilon$ -CL-20	$\alpha$ -CL-20	$\alpha$ -CL-20 с 5 % воды	$\alpha$ -CL-20 с 3.5 % гидразина	$\alpha$ -CL-20 с 5 % этанола	
$I_{sp}$ , с	257.3	256.4	255.3	258.0	256.6	
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	2.025	1.960	2.009	2.000	2.009	
$T_c$ , К	3985	3970	3918	3910	3816	
$W$ , м/с	$F$ , л/кг					
	0.5	1764.6	1717.5	1740.9	1753.6	1749.8
	1.0	2792.8	2728.4	2757.8	2779.4	2771.9
	3.0	4936.6	4849.0	4881.2	4923.1	4906.0
	6.0	6500.5	6402.1	6431.7	6489.2	6464.4
	10.0	7458.8	7355.0	7382.0	7449.3	7419.6
$\Delta W$ , %	0.5	2.7	—	1.4	2.1	1.9
	1.0	2.4	—	1.1	1.9	1.6
	3.0	1.8	—	0.7	1.5	1.2
	6.0	1.5	—	0.5	1.4	1.0
	10.0	1.4	—	0.4	1.3	0.9

Рассматривали значения  $F = 0.5, 1.0, 3.0, 6.0$  и  $10.0$  л/кг.

Полученные расчетные значения, в том числе прирост скорости  $\Delta W$  при применении данного состава вместо состава с гидратом  $\alpha$ -CL-20 (состав 2), представлены в таблице. Для композиции с гидратом  $\alpha$ -CL-20, в котором присутствует 5 % воды (состав 3), наблюдается прирост величины  $W$  по сравнению с таким же составом на базе безводного  $\alpha$ -CL-20 (состав 2), при этом с увеличением  $F$  выигрыш падает, что естественно, так как он обеспечивался только повышенной плотностью, тогда как удельный импульс состава 3 ниже, чем состава 2, а с ростом  $F$  влияние плотности состава на скорость  $W$  снижается согласно вышеприведенной формуле. Таким образом, замена  $\alpha$ -CL-20 на его гидратный аналог может дать существенный выигрыш в баллистической эффективности на первой ступени (где  $F \approx 0.5$  л/кг) и небольшой выигрыш на второй ступени трехступенчатых комплексов, а также в одноступенчатых ракетах при  $F \approx 1 \div 3$  л/кг. Однако надо отметить, что такая композиция на базе  $\alpha$ -CL-20 с 5 % воды все же уступает аналогичной композиции (состав 1) на базе плотнейшей модификации  $\epsilon$ -CL-20 ( $\rho = 2.04$  г/см<sup>3</sup>

и  $\Delta H_f^0 = +930$  кДж/кг).

Следует особо подчеркнуть, что даже существенное варьирование (в разумных пределах, например, в диапазоне  $\pm 30$  кДж/моль воды, т. е. на  $\approx 1500$  кДж/кг) теплоты взаимодействия  $\alpha$ -CL-20 с внедренной водой приводит лишь к небольшому изменению  $I_{sp}$ , а именно: изменение теплоты взаимодействия  $\alpha$ -CL-20 с водой на каждые 100 кДж/кг изменяет  $I_{sp}$  только на 0.027 с.

Таким образом, введение в структуру кристалла даже такого невыгодного с точки зрения энергетики вещества, как вода, может улучшить баллистические характеристики ракетного топлива (по крайней мере, на нижних ступенях, где значение  $F$  невелико). Если же удастся таким же образом ввести горючие вещества (гидразин, аммиак, небольшие органические молекулы), то это приведет к существенно большему приросту баллистической эффективности.

Длина структурной полости в  $\alpha$ -модификации CL-20 около 5 Å, что делает возможным разместить в ней молекулу гидразина (одну молекулу на две молекулы CL-20, т. е. 3.7 %), этанола (также одну молекулу на две молекулы CL-20, т. е. 5.3 %) и, возможно, неко-

торые другие линейные молекулы, содержащие два-три атома (С, N, O), не считая водорода.

Поскольку выше было показано, что изменение энтальпии образования на  $40 \div 60$  кДж/моль внедряемого соединения (при его массовом содержании в CL-20 на уровне 5 %) не отражается существенно на удельном импульсе композиции, содержащей  $\approx 50$  % CL-20, можно предположить, что внедрение в CL-20 таких молекул, как гидразин или этанол, позволит существенно больше поднять скорость  $W$ , что и было подтверждено в расчетах, результаты которых приведены в таблице (составы 4, 5). Это происходит как за счет повышения плотности композиции (как и в случае с водой), так и потому, что введение в композицию органических соединений или гидразина не так сильно снижает удельный импульс  $I_{sp}$ , как при введении воды в  $\alpha$ -CL-20. Введение в  $\alpha$ -CL-20 этанола в количестве до 5 % не уменьшает значение  $I_{sp}$ , а введение 3.5 % гидразина даже несколько повышает. Именно поэтому композиции 4 и 5 показывают заметное увеличение скорости  $W$  по сравнению с аналогичными составами на базе гидрата  $\alpha$ -CL-20.

Следует отметить, что все исследованные составы на базе твердых сольватов  $\alpha$ -CL-20 хотя и приближаются по скорости  $W$  (при любых значениях  $F$ ) к аналогичным составам на базе самой высокоплотной модификации  $\varepsilon$ -CL-20, но все же им проигрывают.

В рассмотренных выше примерах модификацию  $\alpha$ -CL-20 использовали в качестве модельного соединения, сегодня практическую значимость имеет лишь высокоплотная  $\varepsilon$ -модификация CL-20. Однако в случае энергоемких соединений, не имеющих полиморфов с плотной упаковкой молекул, внедрение малых молекул в структурные полости может дать существенный выигрыш в импульсе. Несомненно, рассмотренный принцип повышения баллистической эффективности ракетных топлив путем использования псевдополиморфных сольватов компонентов, когда вещество, внедряемое в небольшом (массовом) количестве в структуру другого, не изменяет параметров кристаллической решетки последнего, может быть реализован на практике только при условии, что такой сольват удовлетворяет весьма жестким требованиям по термической стабильности. Что касается гидрата  $\alpha$ -CL-20, то его хранение при комнатной температуре в течение

нескольких лет не приводит к заметному изменению в нем содержания структурной воды; а начальная стадия дегидратации фиксируется лишь при температуре выше  $110$  °С [10, 11], что позволяет надеяться, что подобные сольваты могут быть достаточно стойкими.

## ВЫВОДЫ

Если введение молекул воды в структурные полости кристаллов компонентов ракетных топлив не сопровождается изменением параметров кристаллической решетки, то, несмотря на небольшое снижение удельного импульса, это может существенно улучшить баллистические характеристики на первой ступени за счет повышения плотности данного компонента.

Такое же введение гидразина или органических молекул в структурные полости кристаллов позволяет повысить баллистические характеристики ракетных топлив в большей степени, чем использование твердых гидратов, так как в этом случае удельный импульс не падает в той же мере, как в случае введения воды.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бернштейн Дж. Полиморфизм молекулярных кристаллов. — М.: Наука, 2007.
2. Main P., Cobbleddick R. E., Small R. W. H. Structure of the fourth form of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane ( $\gamma$ -HMX),  $2C_4H_8N_8O_8 \cdot 0.5H_2O$  // Acta Crystallogr. — 1985. — V. C41. — P. 1351–1354.
3. Головина Н. И., Раевский А. В., Чуканов Н. В., Корсунский Б. Л., Шилов Г. В., Атовмян Л. О., Алдошин С. М. Плотность кристаллов 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана — потенциального лиганда // Рос. хим. журн. — 2004. — Т. 48, № 1. — С. 41–48.
4. Головина Н. И., Утенышев А. Н., Боженко К. В., Чуканов Н. В., Захаров В. В., Корсунский Б. Л. Энергетические параметры полиморфов 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана и их фазовых превращений // Журн. физ. химии. — 2009. — Т. 83, № 7. — С. 1302–1309.
5. Чуканов Н. В., Возчикова С. А., Корсунский Б. Л. Кинетика полиморфных превращений октогена при механических воздействиях // Горение и взрыв / под ред. С. М. Фролова. — М.: Торус пресс, 2012. — Вып. 5, ч. 3. — С. 275–279.

6. **Bathelt H., Volk F., Weindel M.** ICT-Database of Thermochemical Values, seventh update. — Pfintztal: Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, 2004.
7. **Lempert D. B., Manelis G. B., Nechiporenko G. N.** The ways for development of environmentally safe solid composite propellants // *Progr. Propul. Phys.* — 2009. — V. 1. — P. 63–80.
8. **Trusov B. G.** Program system TERRA for simulation phase and thermal chemical equilibrium // *Proc. XIV Intern. Symp. on Chemical Thermodynamics.* — St-Petersburg, 2002. — P. 483–484.
9. **Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Манелис Г. Б.** Энергетические возможности высокоплотных смесевых твердых ракетных топлив, содержащих цирконий или его гидрид // *Физика горения и взрыва.* — 2011. — Т. 47, № 1. — С. 52–61.
10. **Чуканов Н. В., Захаров В. В., Корсунский Б. Л., Раевский А. В., Неделько В. В., Возчикова С. А., Ларикова Т. С., Головина Н. И., Алдошин С. М.** Кинетика полиморфного превращения  $\alpha$ -модификации 2,4,6,8,10,12-гексанитрогексаазаизовюрцитана ( $\alpha$ -ГНИВ) // *Журн. физ. химии.* — 2009. — Т. 83, № 1. — С. 37–42.
11. **Чуканов Н. В., Дубовицкий В. А., Захаров В. В., Головина Н. И., Корсунский Б. Л., Возчикова С. А., Неделько В. В., Ларикова Т. С., Раевский А. В., Алдошин С. М.** Фазовые превращения 2,4,6,8,10,12-гексанитрогексаазаизовюрцитана: роль воды, дислокаций и плотности // *Хим. физика.* — 2009. — Т. 28, № 5. — С. 99–107.

*Поступила в редакцию 12/Х 2013 г.,  
в окончательном варианте — 3/III 2014 г.*