



Елена Львовна Игнатъева, научный сотрудник, тел. 8-9165277383;

[olik@icp.ac.ru](mailto:olik@icp.ac.ru)

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ CL-20 С ВОДОЙ И ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ СТРТ

Игнатъева Е. Л., Лемперт Д.Б., Шилов Г.В

*Институт проблем химической физики РАН, Россия, Черноголовка*

*Впервые синтезирован сокристаллизат на базе CL-20 с внедренными в его структуру молекулами перекиси водорода и воды в мольном соотношении 1: 0.26: 0.10.*

*Показано, что включение небольших молекул в решетку массивного основного наполнителя, каким является CL-20, приводит к увеличению плотности и увеличению баллистической эффективности СТРТ на первой ступени.*

Ранее в ИПХФ РАН было показано [1], что некоторые энергоемкие компоненты, например, октоген или **CL-20**, могут образовывать бимолекулярные кристаллы (БМК) с водой. При этом, замечательным фактом является то, что малоразмерные молекулы воды, внедренные в решетку, не раздвигают ее, помещаясь в свободных полостях, и тем самым, повышая плотность кристалла, следовательно, и композиции, что ненамного увеличивает баллистическую эффективность ракетных топлив на низких ступенях ракетных систем. С первого взгляда это могло показаться парадоксом - добавить в рецептуру воду, что для нормально сбалансированной рецептуры однозначно ведет к снижению удельного импульса, и увеличить баллистическую эффективность. Но на самом деле баллистическая эффективность зависит не только от удельного импульса, но и от плотности топлива, а именно  $W \sim I_{sp} \cdot \ln(1 + d \cdot V/m)$ , где  $W$  - скорость, которую разовьет ракета по окончании горения топлива,  $I_{sp}$  - уд.импульс,  $V/m$  - отношение объема топлива к сухой массе конструкции и  $d$  - плотность топлива. Поскольку величина  $V/m$  для конкретной ракеты постоянна, то  $W$  зависит только от импульса и плотности, а потерю в импульсе можно скомпенсировать увеличением плотности. Несколько лет назад в ИПХФ РАН было показано, что БМК октоген•вода и **CL-20**•вода даже при малом массовом содержании воды (ведь даже при соотношении воды к основному компоненту, равному 1:1 мольных массовая доля воды в БМК не превышает 3-4%) показывают повышение баллистической эффективности для ракет с низким коэффициентом Циолковского  $1 + d \cdot V/m$ , например, на нижней ступени ракетных комплексов [2].

Недавно синтезирован БМК на базе **CL-20** с двумя молекулами перекиси водорода [3]. Разумеется, введение в БМК вместо воды перекиси водорода при том же условии, что параметры решетки не увеличатся, и, следовательно, повысится плотность, должно дать существенно больший эффект в баллистической эффективности, т.к. при такой замене и  $I_{sp}$  может вырасти (ведь перекись водорода в отличие от воды достаточно эффективный окислитель ракетных

топлив), тогда как присутствие воды только снижает удельный импульс и баллистическая эффективность может быть повышена только вследствие повышения плотности.

Нами проведены исследования по выделению БМК из раствора **CL-20** в водной 35 %-ной перекиси водорода. Получен новый сокристаллизат, содержащий в одной кристаллической решетке три компонента: CL-20, перекись водорода и воду в мольном соотношении 1:0.26:0.14 соответственно. Это первый пример кристалла на базе CL-20, состоящего из молекул трех различных типов. Структура сокристаллизата **CL-20•0.26H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>•0.14H<sub>2</sub>O** установлена ИК-спектроскопией и методом РСА.

ИК спектры регистрировали на фурье-спектрометре ALPHA (BRUKER) с приставкой НПВО. Спектр полученных кристаллов (рис.1) похож на спектр CL-20 альфа, который фактически является бимолекулярным кристаллом CL-20 с водой, но появление полосы 3548см<sup>-1</sup> свидетельствует о наличии перекиси водорода в бимолекулярном кристалле.

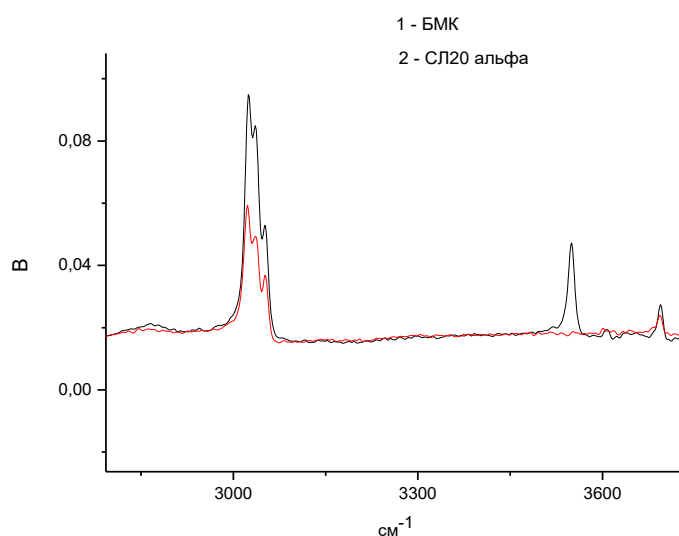


Рис.1. ИК спектр 1 –БМК; 2 - CL-20 альфа

Рентгенодифракционные эксперименты проводили на CCD дифрактометре Agilent XCalibur с детектором EOS (Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England). Кристаллы БМК исследованы при температуре при 100K. Плотность полученного сокристаллизата 2.046 г/см<sup>3</sup>. Выявлены три пика электронной плотности, которые были идентифицированы как атомы кислорода.

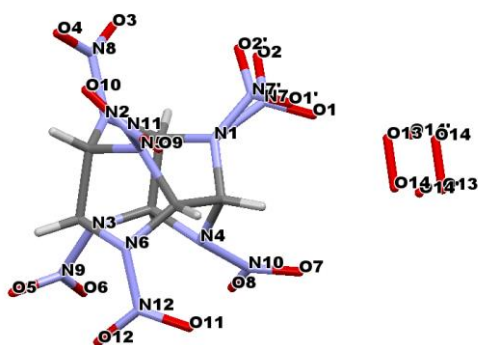


Рис.2 Молекулярная структура.

Соединение кристаллизуется в орторомбической сингонии, кристаллическая структура определена и уточнена в центросимметричной пространственной группе  $Pbca$ . Ассиметричная часть молекулярной структуры включает молекулу CL-20 в  $\gamma$ -конформации 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  $NO_2$  фрагментов с заселенностью 0.81(1) и 0.19(1) (O1 O1'). Как молекулы перекиси, так и молекулы воды разупорядочены относительно центра инверсии, атомы водорода в этих молекулах не определяются из разностных синтезов Фурье в связи с малой заселенностью их позиций. Определены основные кристаллографические данные.

Количественное соотношение входящих компонентов дополнительно определено методом эксклюзионной хроматографии на гель-хроматографе «Waters» (рис.3). Показано, что в кристаллы состоят из 95,93% CL-20 (время удерживания 16,718 мин ) и 4,07% перекиси (время удерживания 17,70 мин ), воду данным методом увидеть не представляется возможным.

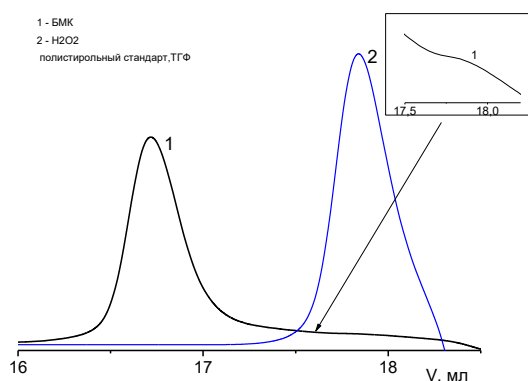


Рис.3. Хроматограмма: 1 - БМК, 2-  $H_2O_2$ .

Для оценки баллистических характеристик такого комплекса требуется еще оценка величины его энтальпии образования, но надо признать, что при столь низкой (~2%) массовой доле перекиси водорода в кристалле трудно ожидать серьезных выигрышей в величине удельного импульса. Но поскольку малоразмерные молекулы (вода и перекись водорода) входят в кристаллическую решетку CL-20 практически не изменяя ее параметров, то это дополнительно повышает плотность, и следовательно баллистическую эффективность ракеты на нижних ступенях [3]. Термодинамическим расчетом показано, что применение в составах СТРТ молекулярного комплекса  $CL-20 \cdot 0.26H_2O_2 \cdot 0.14H_2O$  вместо индивидуального  $CL-20$  повышает величину эффективного импульса на первой ступени  $I_{ef}(1)$  на ~3 с, что является весьма значительной величиной.

[1] Н.И. Головина, А.В.Раевский, Н.В. Чуканов и др. **2004**. Рос. хим. жур., 48, 41-48

[2] Д. Б. Лемперт, Н.В. Чуканов., **2014**, Физика горения и взрыва, 50 (5). 43-47

[3] Jonathan C. Bennion, Nilanjana Chowdhury, Jeff W. Kampf, and Adam J. Matzger. **2016**. Angew. Chem., 128. 1 – 5

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН в рамках выполнения госзадания (№ госрегистрации АААА-А19-119101690058-9)