

бетона корректно объясняется методами спиновой химии, причем многие дискуссионные вопросы исчезают, а другие получают указание на путь их ликвидации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутт Ю.М. Портландцемент. – М.: Стройиздат. 1974. – 328 с.
2. Лопанова Е.А. // Вопросы материаловедения. 2004. №3. С. 34-41.
3. Андреева Л.Н., Цыро Л.В., Александрова С.Я., Унгер Ф.Г. // Технологии ТЭК. 2005. № 5. С. 98–103.
4. Тихонова М.В., Цыро Л.В., Андреева Л.Н., Александрова С.Я., Унгер Ф.Г. // Перспективные материалы. 2007. № 4. С. 92-98.
5. Унгер Ф.Г., Цыро Л.В., Тихонова М.В., Александрова С.Я., Андреева Л.Н. // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т. 2. – М.: Граница. 2007. – С. 565.

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИМОСТИ $\epsilon$ -CL-20 НА ДЕТОНАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВВ

В.Ф. Комаров, Г.В. Сакович, Н.В. Бояринова, П.И. Калмыков, Н.И. Попок

*Определена растворимость  $\epsilon$ -CL-20 в ряде нитросоединений. Установлено, что частичное растворение  $\epsilon$ -CL-20 в одном из компонентов композиционного взрывчатого вещества (КВВ) ведет к снижению скорости его детонации.*

#### ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих сообщениях [1-2] нами было показано, что одно из самых перспективных новых взрывчатых веществ (ВВ) – гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20) в сплавах с тротилом и динитратдиазопентаном (ДНП) не реализует свои потенциальные энергетические характеристики по скорости детонации. В качестве объяснения наблюдаемого была принята способность  $\epsilon$ -CL-20 растворяться в расплавах этих взрывчатых веществ с образованием эвтектик или молекулярных комплексов. В системе ДНП-CL-20 была обнаружена эвтектика состава 90 % ДНП – 10 % CL-20 с температурой плавления 48 °С и скоростью детонации  $D=5700$  м/с, что много ниже скорости детонации исходных компонентов.

Если принятые объяснения соответствуют реальным физико-химическим явлениям в подобных гетерогенных системах, а первопричиной их является растворимость  $\epsilon$ -CL-20 с последующим образованием новых соединений, то они должны быть общими как для систем с плавким, так и жидким ВВ. Численные значения растворимости  $\epsilon$ -CL-20 в различных ВВ становятся важной информацией, а путь реализации детонационных характеристик  $\epsilon$ -CL-20 в композиционных взрывчатых веществах лежит через подбор второго ВВ, в котором он не растворяется. Проверке

такого подхода посвящено данное сообщение.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворимость  $\epsilon$ -CL-20 в расплавах и жидких ВВ исследовалась двумя методами. Факт достижения равновесия в системе кристаллы – растворитель в термостатированной ячейке при заданной температуре устанавливался по прекращению изменения коэффициента преломления раствора рефрактометрией с одновременным наблюдением за протеканием процесса через встроенный оптический микроскоп. Полученные таким путем численные значения температурной зависимости растворимости обрабатывались с помощью уравнения Шредера [3]:

$$\Delta H_f = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \left( \frac{N_1}{N_2} \right),$$

где  $T_1$  и  $T_2$  – крайние значения температуры определения растворимости,  $N_1$  и  $N_2$  – соответствующие им величины мольной концентрации насыщенного раствора, а  $\Delta H_f$  – энтальпия (теплота) растворения. Линейность связи  $\ln N - 1/T$  одновременно является контролем соответствия изучаемого процесса положениям теории идеальных

растворов и надежности получаемых значений концентрации насыщенных растворов.

Для подстраховки при малых величинах растворимости был применен метод визуализации, заключающийся в выдерживании кристаллов  $\varepsilon$ -CL-20 в течение 8 суток при температуре 20, 40 или 50 °С в растворителе с последующим фотографированием их поверхности под электронным микроскопом.

Полученные результаты по растворимости  $\varepsilon$ -CL-20 в различных растворителях и рассчитанные по уравнению (1) значения теплот растворения представлены в таблице 1.

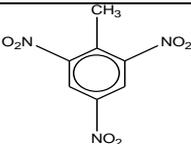
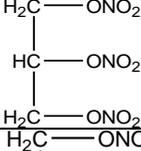
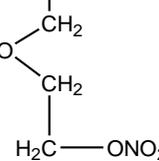
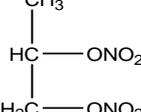
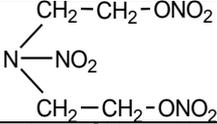
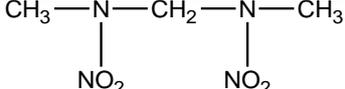
Растворимость  $\varepsilon$ -CL-20 в ДНДЭГ и ДНПГ рефрактометрическим методом определить

не удалось из-за малого изменения коэффициента преломления раствора. Методом визуализации наличие растворимости  $\varepsilon$ -CL-20 в ДНДЭГ проявилось отчетливо уже при 20 °С, тогда как для ДНПГ выявить ее не удалось даже при 50 °С (рисунок 1).

Среди обследованных ВВ лишь в ДНПГ  $\varepsilon$ -CL-20 оказался нерастворим. Поэтому проверку заявленного выше подхода по реализации детонационных характеристик CL-20 осуществили в КВВ на базе пластифицированного нитроглицерином, ДНДЭГ и ДНПГ тетраэзоляного полимера. Скорость детонации монокристаллов  $\varepsilon$ -CL-20, по нашим оценкам [1], равна 9625 м/с, а октогена – 9160 м/с.

Таблица 1

Растворимость и теплота растворения  $\varepsilon$ -CL-20 в различных растворителях

Растворитель	Структурная формула растворителя	Растворимость, % масс.		$\Delta H_f$ , кДж/моль
		при 20 °С	при 60 °С	
Тротил			3,90*	-8,87
Нитроглицерин		0,22	2,00	-30,79
Динитратдиэтиленгликоля (ДНДЭГ)		есть	есть	
Динитратпропиленгликоля (ДНПГ)		отс.	отс.	
Динитратдиэтанолнитрамин (ДИНА)			10,40	-47,40
Динитратдиазапентан (ДНП)			18,03	-0,55

\* данные для 80 °С

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИМОСТИ $\epsilon$ -CL-20 НА ДЕТОНАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВВ

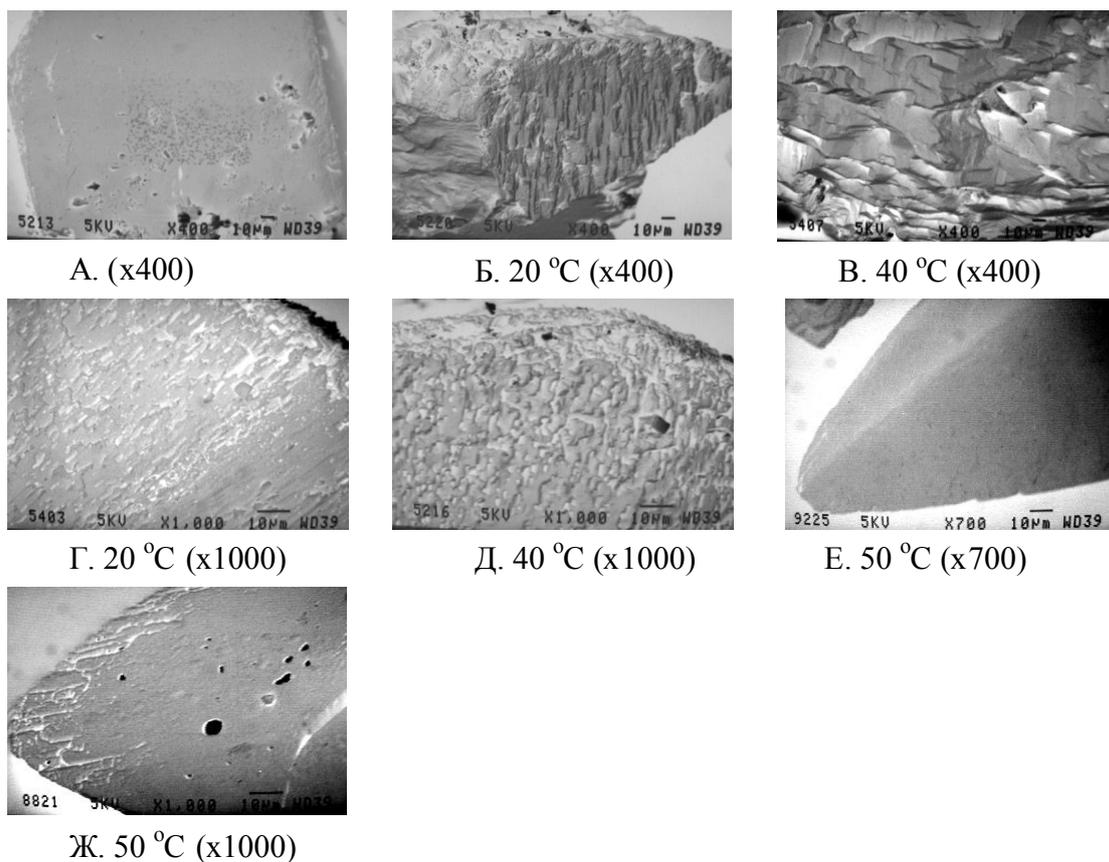


Рисунок 1. Электронные фотографии кристаллов  $\epsilon$ -CL-20: исходные (А), выдержанные 8 суток в нитроглицерине (Б,В), ДНДЭГ (Г,Д) и ДНПГ (Е,Ж). Под фотографиями указана температура выдержки и кратность увеличения

Таблица 2

Скорость детонации пластифицированных полимеров и композиций на их основе

Пластификатор	$D_d$ , м/с	Базовое ВВ	$D_{КВВ}$ , м/с
Нитроглицерин	7600	октоген	8050
		CL-20	7700
ДНПГ	7070	октоген	8010
		CL-20	8190
ДНДЭГ	6600	октоген	7830
		CL-20	7740

При прочих равных условиях и при отсутствии взаимодействий в системе вправе ожидать скорость детонации композиций на основе  $\epsilon$ -CL-20 выше, чем с октогеном. Поскольку  $D_{КВВ}$  зависит и от скорости детонации второго ВВ в его составе [4], в рассматриваемых вариантах от скорости детонации пластифицированного полимера  $D_d$ , в таблице 2 приведены результаты экспериментов по определению  $D_d$  и  $D_{КВВ}$ . Для наглядности эти же результаты представлены на рисунке 2.

Приведенные результаты показывают: чем выше растворимость  $\epsilon$ -CL-20 в пластификаторе, тем больше снижение  $D_{КВВ}$  по отношению к аналоговым композициям на базе

октогена. Повышенная скорость детонации реализована лишь в композициях с ДНПГ.

Таким образом, настоящее и ранее проведенные исследования показывают, что в гетерогенных многокомпонентных взрывчатых материалах на базе  $\epsilon$ -CL-20 в силу физико-химических свойств последнего, происходят глубокие физико-химические изменения отражающиеся на его детонационных характеристиках. Реализация повышенных энергетических свойств  $\epsilon$ -CL-20 в КВВ возможна при отсутствии его растворения в каком-либо из компонентов композиции.

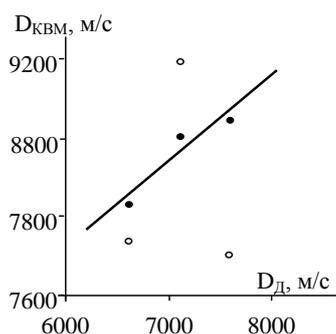


Рисунок 2. Зависимость  $D_{КВМ}$  от  $D_d$  для композиций с октогеном (●) и  $\epsilon$ -CL-20 (○)

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гексанитрогексаазаизовюрцитан, как и другие циклические нитроамины, растворим во многих нитроэфирах и нитросоединениях. Процесс растворения сопровождается разрушением поверхности кристаллов, а также склонностью к образованию новых структур типа эвтектик и молекулярных комплексов. Такие взаимодействия ведут к глубокому изменению физико-химических свойств системы в целом. Их проявление установлено в

изменении скорости детонации КВВ различного состава.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Komarov V.F., Sakovich G.V., Popok N.I., Kalmykov P.I., Boyarionova N.V., Bychin N.V., Kazutin M.V.. Problems of Using CL-20 in Formulations of Composite Explosive // Energetic Materials. 38<sup>th</sup> Intern. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe. – 2007. – Pp. 137-1-6.
2. Комаров В.Ф., Сакович Г.В., Бояринова Н.В., Калмыков П.И., Бычин Н.В. // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы – 2008. – №4 – С. 79-83.
3. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука – 1976 – С. 504.
4. Комаров В.Ф., Казутин М.В., Попок Н.И., Сакович Г.В. Пути повышения скорости детонации композиционных взрывчатых веществ. // Научно-технический сборник «Взрывное дело» – 2007. – В. 98/55 – С. 173-180.

## ТЕРМОЛИЗ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТОВ(III) ОКТА( $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМ)ЛАНТАНОИДОВ(III) ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ

Е.В. Черкасова, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина

*Процессы термического разложения комплексов состава  $[LnL_8][Cr(NCS)_6]$  ( $Ln=La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}$ ) изучены методами термогравиметрического, ИК спектроскопического, рентгенофазового и масс-спектрометрического анализов.*

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно развиваются исследования, связанные с получением различных функциональных материалов из соединений-предшественников. Двойные комплексные соли (ДКС), содержащие в своем составе комплексный катион одного металла и комплексный анион другого металла являются перспективными предшественниками для создания высокодисперсных смешанных биметаллических оксидных систем. Причем стехиометрия комплекса-предшественника задает состав образующейся оксидной фазы. Несомненным пре-

имуществом является также протекание процессов термолиза ДКС при сравнительно невысоких температурах [1, 2].

Интерес в связи с этим представляют процессы термолиза на воздухе и в инертной атмосфере ДКС гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с  $\epsilon$ -капролактамом. В данной работе изучены процессы термического разложения ДКС лантаноидов цериевой группы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термографический анализ соединений на воздухе проведен на дериватографе Q-