

ГЕКСАНИТРОГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАН (CL-20) И СОСТАВЫ НА ЕГО ОСНОВЕ (ОБЗОР)

У. Р. Наир, Р. Сивабалан, Г. М. Гор, М. Гиза, Ш. Н. Астана, Х. Сингх

Лаборатория исследований высокоэнергетических материалов, 411021 Пуна, Индия
hemsociety@rediffmail.com

Представлен обзор работ по исследованию свойств и методов получения наиболее мощного современного энергетического материала CL-20 и составов на его основе. Обсуждены методы его синтеза и процессы получения частиц требуемого размера. Уделено внимание получению наиболее стабильной полиморфной модификации вещества, обладающей высокой плотностью. Инфракрасная спектроскопия с фурье-преобразованием и рентгеноструктурный анализ, по-видимому, являются эффективными средствами определения полиморфных модификаций CL-20. Термическому разложению образцов CL-20, а также механизму его разложения и горения посвящена отдельная часть обзора. Работы, выполненные различными исследователями, показали, что относительно высокая чувствительность данного соединения требует особой осторожности как при осуществлении его синтеза, так и при создании композиций на его основе. Обзор содержит информацию о выдающихся свойствах взрывчатых материалов, оружейных и ракетных топлив на основе CL-20. Это вещество в ряду прочих занимает первое место как компонент для изготовления поразительных по свойствам взрывчатых составов и ракетных топлив. Дано краткое изложение исследований по синтезу и идентификации CL-20, выполненных в лаборатории авторов данного обзора.

Ключевые слова: HNIW, CL-20, составы, ракетные топлива, чувствительность, взрывчатые материалы.

ВВЕДЕНИЕ

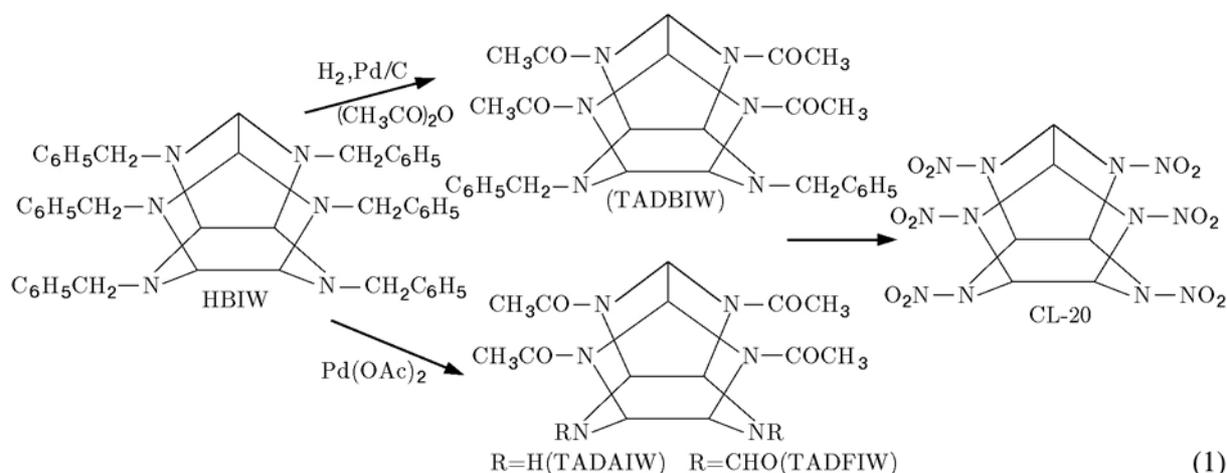
2, 4, 6, 8, 10, 12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекан, или гексанитрогексаазазизовюрцитан (HNIW), представляет собой высокоэнергетический материал, молекула которого имеет структуру клетки. На сегодняшний день он считается наиболее мощным взрывчатым веществом. В связи с превосходными энергетическими характеристиками этот материал, широко известный как CL-20, принадлежит к высокоэнергетическим материалам нового поколения. Наибольший интерес вызывают такие характеристики CL-20, как высокие плотность ($\rho > 2 \text{ г/см}^3$) и теплота образования ($\Delta H_f \approx 100 \text{ ккал/моль}$), превышающие аналогичные характеристики циклотетраметилтетранитроамин — октогена ($\rho = 1,91 \text{ г/см}^3$ и $\Delta H_f = 17 \text{ ккал/моль}$ соответственно). Высокие параметры CL-20 достигаются благодаря напряженной структуре клетки с шестью заместителями — NO₂. Достижения в технологии производства [1],

реализованные в США и Франции (Thiokol Corporation и SNPE), привели к появлению великолепной альтернативы октогену [2].

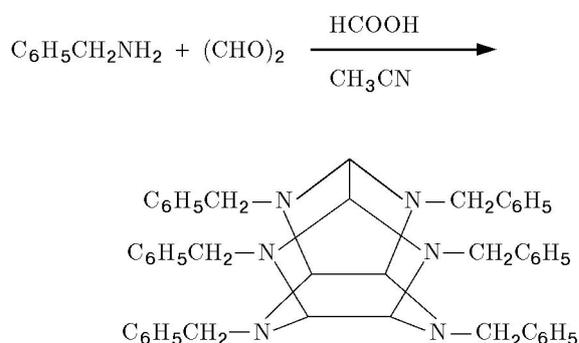
СИНТЕЗ

Первая стадия синтеза HNIW (CL-20) включает создание основной структуры клетки путем конденсации глиоксаля с бензиламином, приводящей к образованию 2, 4, 6, 8, 10, 12-гексабензил-2, 4, 6, 12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{5,9},0^{3,11}]додекана, который обычно называют гексабензилгексаазазизовюрцитаном (HBIW) [3]. В работе [4] в качестве реакционной среды для синтеза HBIW предложен ацетонитрил, превосходящий этанол с точки зрения повышения выхода целевого продукта, его качества и скорости реакции. Осуществление превращения HBIW в CL-20 является главной задачей. Прямое нитрование HBIW для получения CL-20 не дает результата из-за конкурентного нитрования фенильных колец [5] и вынуждает, таким образом, проводить перед нитрованием дебензилирование путем каталитического гидрирования. Однако гидрирование в отсутствие ацетилирующего

U. R. Nair, R. Sivabalan, G. M. Gore, M. Geetha, S. N. Asthana, H. Singh. High Energy Materials Research Laboratory, Pune-411021, India



агента приводит к распаду структуры клетки из-за нестабильности самого гексаазаизовюрцитана:



Попытки разработать процесс синтеза привели к появлению альтернативных путей восстановительного дебензилирования. Восстановительное дебензилирование HBIW в разнообразных условиях гидрирования в присутствии палладиевого катализатора изучалось в работе [6]. Гидрирование в присутствии избытка уксусного ангидрида, как сообщается в [3, 7], приводит к образованию производного 4,10-дибензил-2,4,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (TADBIW). При дальнейшем ацетилировании в уксусном ангидриде, содержащем 10 ÷ 20 % уксусной кислоты, в заметных количествах образуется 4,10-диэтил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан, но доказательств образования гексаацетилгексаазаизовюрцитана при этом не обнаружено.

TADBIW получается с выходом 75 % путем восстановительного (H_2 , Pd/C) ацетилирования HBIW в этилбензоле с использованием комбинации N-ацетоксисукцинимид и уксусного ангидрида [8]. При последующем гидрировании TADBIW с ацетатом палладия и уксусной кислотой образуется 2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан (TADAIW) с выходом 73 %. Восстановительное дебензилирование HBIW (H_2 , Pd/C и уксусный ангидрид) в присутствии N,N-диметилацетамида [9] приводит к образованию TADAIW в качестве основного продукта наряду с TADBIW и тетраацетилмонобензилгексаазаизовюрцитаном. Гидрирование HBIW [10] в растворе муравьиной кислоты (катализатор — Pd) дает 4,10-диформил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан (TADFIW). Продолжаются попытки оптимизировать требуемые количества палладиевого катализатора с целью экономии средств [11–13] (см. схему (1)).

В литературе достаточно подробно описаны превращение TADBIW в тетраацетилдинитрозогексаазаизовюрцитан (TADNIW) путем добавления N_2O_4 или NOBF_4 и последующее нитрование TADNIW с использованием NO_2BF_4 , ведущее к образованию CL-20 с выходом до 90 % [14, 15]. В то же время соединения TADAIW и TADFIW могут быть получены непосредственно путем нитрования смесью азотной и серной кислот [16, 17]. В работе [18] сообщалось о модифицированном методе однореакторного синтеза CL-20 из TADBIW

через TADNIW (выход 82 %, чистота продукта до 98 %). Согласно данным [19] нитрование TADAIW смесью кислот при температуре 60 °С и выдержке 24 ч позволяет получить CL-20 с выходом 98 %. Американские исследователи создали [20] производство CL-20 на основе нитрования TADAIW смесью кислот при 85 °С, при этом достигается полнота превращения 99 % за 10 мин. Имеются сведения [21], что при нитровании TADFIW при более высокой температуре (125 °С) концентрированной (98 %) азотной кислотой образуется CL-20 с выходом 90 ÷ 97 %. Недавно сделана попытка [22] синтезировать пентаацетилгексаазаизовюрцитан или пентаацетилформилгексаазаизовюрцитан в качестве предшественника HNIW.

В лаборатории авторов данного обзора CL-20 синтезирован путем нитрования TADBIW (получен при восстановительном дебензилировании — ацетилировании HBIW) при использовании в качестве нитрующего агента смеси NOBF_4 и NO_2BF_4 [23, 24]. В связи с высокой стоимостью NOBF_4 и NO_2BF_4 сделаны попытки реализовать синтетические приемы [25], включающие нитрование TADAIW 95 ÷ 99 %-й азотной кислотой. Условия проведения реакции были оптимизированы, что позволило достичь 85 %-го выхода CL-20.

ПОЛИМОРФИЗМ

При изучении полиморфных модификаций CL-20 внимание исследователей было сосредоточено на их относительной стабильности и особенностях структуры [26–29]. Установлено [30], что β -модификация (орторомбические пространственные группы $Pb2_1a$) наименее устойчива по отношению к взаимным превращениям, в то время как ε -модификация (моноклинная пространственная группа $P2_1/c$) является наиболее термодинамически стабильной при нормальных условиях. Модификации α и γ обладают такой же молекулярной конформацией, что и β -модификация, только иначе упакованы в элементарную ячейку кристалла (орторомбическая, $Pbca$, и моноклинная, $P2_1/c$, упаковки соответственно). Кристаллическая решетка α -модификации стабилизируется добавлением воды, образуя элементарную ячейку типа XRD, что приводит к заполнению пустот кристаллической решетки на 17 ÷ 50 % молекулами воды. Кристалл ε -модификации CL-20 соответствует моноклинной упаковке $P2_1/c$ с па-

раметрами $a = 8,848$ (2) Å, $b = 12,567$ (3) Å, $c = 13,387$ (3) Å; $B = 106,90$ (3) Å, $V = 1424,2$ (6) Å, $D_c = 2,044$ см⁻¹. Переход ε в γ -модификацию наблюдается при температуре $(56,5 \pm 1,5)$ °С. В работе [31] сообщается, что вид полиморфной модификации определяется дипольным моментом осадителя в случае кристаллизации в системе растворитель — осадитель. Осадители с низким дипольным моментом (петролейный эфир, изооктан, циклогексан, хлороформ) дают ε -модификацию CL-20, в то время как полярные растворители (триэтиленгликоль, дипольный момент 5,0) дают модификацию α . Осадители с промежуточным значением дипольного момента (этанол, дипольный момент 1,68) приводят к образованию смеси полиморфов α и ε . Полиморф высокого давления ξ получен авторами работы [26] в процессе обратимого фазового перехода модификации γ при давлении $(0,7 \pm 0,05)$ ГПа.

РАЗМЕР ЧАСТИЦ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

CL-20 часто получают в виде поликристаллических частиц с острыми углами и видимыми микроскопическими дефектами. Имеются возможности контролировать размер частиц продукта путем оптимизации процесса кристаллизации.

В среде с одиночным растворителем получают частицы размерами 50 ÷ 100 мкм. В то же время можно получать частицы размерами 10 ÷ 150 мкм, если варьировать скорость прибавления менее эффективного растворителя к раствору CL-20 в эффективном растворителе при условии, что растворители смешиваются. Выпариванием растворителя из раствора CL-20 получают частицы как больших, так и малых размеров в зависимости от типа затравки для кристаллизации и скорости выпаривания. Применение различных растворителей для кристаллизации CL-20 (таких, как диизопропиловый эфир, метилизобутилкетон, нитробензол и вода) исследовали в [28]. При этом в ряде случаев наблюдали блокирование энергетически выгодных участков молекулами растворителя, что приводило к появлению необычной морфологии.

В работе [1] рекомендовано применять ацетон, сложные эфиры и ароматические растворители для получения ε -модификации с размерами частиц 10 ÷ 150 мкм. Там же сообщается, что самые маленькие кристаллы размером

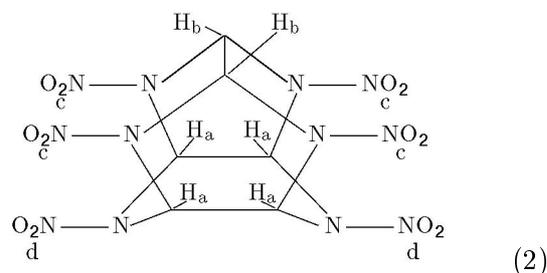
10 мкм могут быть получены размалыванием ϵ -CL-20. Альтернативные процессы кристаллизации исследованы компанией Тиокол [32]. Как мелкая ($35 \div 50$ мкм), так и грубодисперсная (> 200 мкм) фракции ϵ -CL-20 были произведены без поликристаллических особенностей и микроскопических дефектов. Варьированием условий размола получены частицы со средним размером $2 \div 15$ мкм. Авторы настоящей статьи смогли получить CL-20 с размером частиц (30 ± 10) мкм, используя комбинацию растворителей этилацетат/гептан.

В работе [29] установлено, что температура, при которой проводится кристаллизация, влияет на чистоту продукта, по-видимому, из-за превращения ϵ в γ -модификацию. Различные размеры частиц в ϵ -модификации можно получить [20] классическими методами перенасыщения с использованием в качестве затравки кристаллов ϵ -CL-20. Разработаны [33] устройства для просеивания (RESS), которые применяются для получения CL-20 с заданным узким диапазоном размеров частиц с использованием CHF_3 в качестве сверхкритической жидкости. Для анализа отдельных частиц и определения их распределения по размерам применялся сканирующий электронный микроскоп с соответствующим программным обеспечением [34].

СПЕКТРОСКОПИЯ

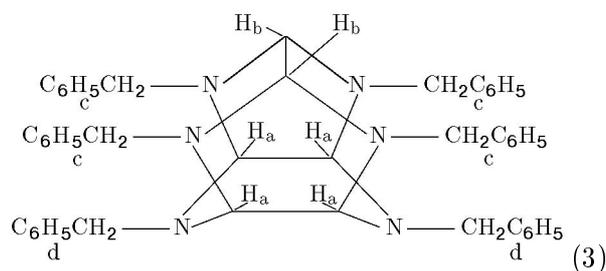
В литературе приведены результаты многочисленных спектроскопических исследований CL-20 (ИК-спектроскопия с фурье-преобразованием, ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N), а также результаты двумерной спектроскопии (COSY, HETCOR и NOESY) предшественников CL-20 [35–45]. Образцы CL-20, синтезированные в лаборатории авторов обзора с помощью двух методик ($\text{NOBF}_4\text{-NO}_2\text{BF}_4$ и HNO_3), также были исследованы с использованием ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием, ЯМР ^1H и масс-спектрометрии. Полученные спектры очень близки известным по данным [23]. ИК-спектроскопия с фурье-преобразованием, как показано в [44], является эффективным методом для идентификации различных полиморфных модификаций CL-20. Проведены детальные измерения в диапазоне частот $1200 \div 700$ см^{-1} для различных кристаллических форм. В ИК-спектре ϵ -модификации, в отличие от β - и γ -форм, наблюдается заметное

расщепление полосы поглощения в области $780 \div 740$ см^{-1} , а в области $840 \div 820$ см^{-1} имеется дублет вместо нормального синглета у других полиморфов. Спектр ЯМР ^1H CL-20 содержит два сигнала: 8,4 м.д.* (соответствует 4H_a) и 8,2 м.д. (соответствует 2H_b). В спектре ЯМР ^{15}N присутствуют хорошо разрешенные сигналы от неэквивалентных групп NO_2 при $-42,1$ м.д. (N_c) и $-45,1$ м.д. (N_d) в соотношении 2:1 (схема (2)), а также хорошо виден широкий сигнал в районе -190 м.д., принадлежащий кольцевым атомам азота, относящимся к нитроаминным группам.



В спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются синглеты при 75,0 и 72,1 м.д. соответственно.

В работе [36] для разделения сигналов метилового, этиленового и метанового углеродных атомов в молекуле HBIW использовалась ЯМР-спектроскопия с последовательностью импульса поляризации без искажения интенсивности (DEPT). Пики 256,9 и 56,2 м.д. в соотношении 2:1 отнесены к метиленовым углеродам C_c и C_d (схема (3)).



Соответствующие метиленовые протоны H_c и H_d были идентифицированы с помощью гетероядерного корреляционного спектра ^1H . Определены их сдвиги — 4,08 и 4,03 м.д. соответственно. В экспериментах также выявлено два типа метановых углеродов при 76,9 и 80,6 м.д. Соответствующие им протоны идентифицированы при 4,15 и 3,57 м.д. в спектре HETCOR. Достоверность этих экспериментальных фактов

* м.д. — миллионная доля (ppm).

проверена спектроскопией COSY и NOESY. Структура вновь была подтверждена спектром ЯМР ^{15}N . Сигнал при $-295,9$ м.д. отнесен к четырем атомам азота в двух пятичленных циклах, а сигнал при $-316,1$ м.д. — к двум атомам азота шестичленного цикла структуры.

Масс-спектр CL-20, определенный с помощью химической ионизации, содержит пики [14] молекулярных ионов при $m/e = 467$ ($M + 29$, 24 %) и 439 ($M + 1$, 30 %). Другие пики в масс-спектре наблюдались при $m/e = 347$ (26), 301 (28), 255 (14) и 209 (18).

ХРОМАТОГРАФИЯ

В качестве методики, позволяющей определить содержание CL-20 с точностью до 0,5 %, рекомендована [44] жидкостная хроматография высокого давления (колонка C-18). Показано, что смесь ацетонитрила, воды и фосфорной кислоты является в этом случае эффективным элюэнтном. Анализ CL-20 методом жидкостной хроматографии высокого давления был также проведен [46, 47] с использованием колонки LC-18 компании Supelco. Содержание CL-20 во взрывчатых смесях определялось [48] методом жидкостной хроматографии высокого давления на колонке C-18 компании Nova-Pak с мобильной фазой вода — метанол при скорости потока 0,8 мл/мин. Другие компоненты смеси (гексоген, октоген, ТНТ, 2,4-динитротолуол, бензотрифуроксан, тетрил и 1,3,5-тринитробензол) не мешали определению содержания CL-20. В работе [49] предложен способ очистки исходного CL-20 в количествах до 20 г методом колоночной хроматографии. Обнаружено, что пропускание раствора CL-20 в гептане и этилацетате через колонку с активированным углем компании Daigo (тип G-20, около 20 г угля на 1 г CL-20) позволяет получить продукт чистотой 99,95 %; потери не превышают 10 %.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе [34] приведены результаты термогравиметрического анализа, дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии CL-20 в среде азота и воздуха при темпах нагрева 2 и 10 °С/мин. Зарегистрирована эндотермика с началом понижения температуры в диапазоне 107 ÷ 113 °С и минимумом в районе 116 ÷ 129 °С, а затем экзотермика с началом роста температуры в диапазоне 202 ÷ 217 °С и максимумом

при 220 ÷ 239 °С. Сделан вывод, что в процессе медленного разложения в изотермических условиях доминирующую роль играет гомолиз связи N—NO₂ с последующим разрушением клеточной структуры молекулы CL-20. Недавно проведено исследование [50] термического разложения CL-20 в неизотермических условиях (4 °С/мин) в воздухе и аргоне при непрерывной откачке (динамическом вакууме). Авторы [50] наблюдали, что в воздухе CL-20 воспламеняется при температуре 243 °С. В динамическом вакууме возгорание не наблюдалось, по-видимому, из-за невозможности протекания окислительной реакции благодаря удалению NO₂. Возгорание в аргоне происходило при более низкой температуре (224 °С), поскольку аргон тяжелее воздуха и в нем эффективность удаления NO₂ меньше, что благоприятствует окислительному взаимодействию.

В работах [51, 52] установлено, что термическое разложение CL-20 является полностью твердофазным самоускоряющимся процессом, который может быть описан кинетическим уравнением первого порядка с автокатализом. Кинетические параметры каталитического и некаталитического разложения полиморфных модификаций CL-20, полученные в этих исследованиях, приведены в табл. 1. Более высокие значения энергии активации некаталитической стадии для модификации ϵ -CL-20 указывают на ее высокую стабильность. В работе [53] также наблюдалось термическое разложение CL-20, ускоренное за счет автокатализа. Сделан вывод, что разложение не сопровождается образованием жидкой фазы. В гравиметрических исследованиях с измерением потери массы образцов CL-20 в диапазоне температур 190 ÷ 204 °С при степени превращения до 50 % [54] определено значение энергии активации $E_a = 36,3$ ккал/моль. Однако в работе [55] методом калориметрии с ускоряющимся темпом нагрева было получено более высокое значение $E_a = 45,2$ ккал/моль. Авторы данного обзора методом дифференциальной сканирующей калориметрии [23] с применением корреляции Киссинджера определили $E_a = 47$ ккал/моль. В работе [56] установлено, что $E_a = (41 \pm 6)$ ккал/моль для некаталитического процесса и $E_a = (44 \pm 2)$ ккал/моль для каталитического процесса термораспада в диапазоне температур 160 ÷ 180 °С.

Результаты термического анализа специфических полиморфных модификаций также

Таблица 1

Кинетические параметры некаталитического и каталитического термического разложения CL-20 [52]

Полиморфная модификация	Температура, °С	Кинетические параметры			
		E , ккал/моль		A , с ⁻¹	
		некаталитическая стадия	каталитическая стадия	некаталитическая стадия	каталитическая стадия
α	166 ÷ 194	35,6 ± 2,6	55,4 ± 1,9	10 ^{11,9±1,3}	10 ^{23,0±0,9}
γ	172 ÷ 194	46,7 ± 3,4	49,4 ± 1,7	10 ^{17,7±1,6}	10 ^{19,6±1,6}
ε	192 ÷ 211	53,1 ± 1,4	45,3 ± 2,6	10 ^{20,3±0,7}	10 ^{17,6±1,2}

Примечание. Кинетическое уравнение принято в виде $d\eta/dt = k_1(1-\eta) + k_2\eta(1-\eta)$, $k_i = A_i \exp(-E_i/RT)$, $i = 1, 2$.

хорошо известны. Так, с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии в [2] обнаружены два эндотермических превращения ε -модификации CL-20 в окрестности температуры 65 °С, которые объясняются переходами $\varepsilon \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \gamma$. В работе [52] сделан вывод о том, что на ранних стадиях разложения ($\leq 1\%$) происходят фазовые переходы $\alpha \rightarrow \gamma$ и $\varepsilon \rightarrow \gamma$, поэтому процесс разложения определяется реакциями γ -CL-20. Скорость термического разложения, по-видимому, возрастает в ряду $\alpha > \gamma > \varepsilon$. В частности, наблюдалось воспламенение α -CL-20 при температуре 216 °С в условиях линейного нагрева с темпом 2 ÷ 4 °С/мин. Для сравнения: температуры воспламенения для модификаций γ и ε составили 226 и 230 °С соответственно.

В [32] найдены температуры начала разложения: 220 °С для β -модификации и 240 °С для ε -модификации CL-20. Температуры, соответствующие максимуму скорости разложения для модификаций α , β и ε , равнялись 250, 240 и 253 °С соответственно.

В работах [50, 57, 58] после завершения экзотермического разложения CL-20 наблюдался остаток в количестве 16 % начальной массы образца. Остаток стабилен до температуры 300 °С, а затем разлагается, теряя 60 % массы при температуре выше 610 °С. С помощью инфракрасной спектроскопии с фурье-преобразованием установлена полимерная природа остатка. На основе этих данных сделано предположение, что остаток формируется после удаления пяти нитрогрупп. Экзотермичность процесса, наблюдаемая при температуре выше 300 °С при исследовании ε -модификации CL-20 с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, возможно, связана с раз-

ложением остатка с разрывом связи N—NO₂. В работе [57] во время быстрого термического распада β -CL-20, который изучался ИК-спектроскопией с фурье-преобразованием, при температуре выше 285 °С наблюдалось образование темного остатка, имеющего осредненный элементный состав C₄H₄N₄O₂.

Результаты микроскопических наблюдений позволили предположить, что при термическом разложении начальное растрескивание кристаллов сопровождается дезориентацией образовавшихся фрагментов. Большое значение предэкспонента константы скорости разложения CL-20 можно объяснить удлинением связи в переходном состоянии, которое освобождает затрудненное в обычном состоянии вращение группы NO₂ на связи N—NO₂. Как сообщалось [50], HNCО, HCN, CO₂ и NO₂ являются газообразными продуктами разложения CL-20. Недавно разработанная экспериментальная методика (сочетающая условия высокого давления и термоудара с низкотемпературной заморозкой в матрице) позволила обнаружить [58] образование H₂O, CO и NO₂ в дополнение к другим газообразным продуктам разложения. Методом термогравиметрии в сочетании с масс-спектрометрическим анализом продуктов разложения CL-20 авторами данного обзора обнаружено выделение HCN, CO, CO₂, HNCО и N₂O, идентифицированных по пикам $m/e = 27, 28, 44, 43$ и 44 соответственно.

В работе [2] теплота горения ε -модификации CL-20 определена равной $3,649 \times 10^6$ Дж/моль, тогда как теплота горения β -модификации $3,596 \cdot 10^6$ Дж/моль. Тепловой эффект детонации для ε -модификации CL-20 ($\approx 12\,200$ Дж/см³) оказался больше аналогичной величины для октогена ($\approx 11\,700$ Дж/см³).

Таблица 2

Плотность и скорость детонации пластифицированных взрывчатых материалов на основе CL-20

Состав	Плотность, г/см ³	Скорость детонации, мм/мкс	Источник
96 % CL-20; 1 % Ну Темр; 3 % DOA	1,901	9,018	[60]
96 % октогена; 1 % Ну Темр; 3 % DOA	1,792	8,748	—//—
RX-39-AA&AB:			
95,5 ÷ 95,8 % CL-20; эстан	1,942 ± 0,001	9,208 ± 0,1	[2]
PBXС-19: 95 % CL-20; EVA	1,896 ± 0,002	9,083 ± 0,001	—//—
PATHX-1: 88 ÷ 95 % CL-20; эстан	1,868 ÷ 1,944	8,89 ÷ 9,37	[59]
PATHX-2: 92 ÷ 95 % CL-20; эстан	1,869 ÷ 1,923	8,85 ÷ 9,22	—//—
PATHX-3: 85 ÷ 94 % CL-20; эстан	1,871 ÷ 1,958	8,91 ÷ 9,50	—//—
LX-19: 95 % CL-20; эстан	1,959	9,44	—//—
LX-14: 95 % октогена; эстан	1,835	8,79	—//—
PBXCLT-1: 49 ÷ 70 % CL-20; 48 ÷ 27 % энергетического материала HNJ; 3 % полимерного связующего PVB	1,906	8,384 ÷ 9,102	[73]
PBXCL-1: 97 % CL-20; 3 % PVB	1,921	9,102	—//—
66,8 ÷ 72,1 % CL-20; НТРВ	1,648 ÷ 1,710	8,325 ÷ 8,470	[1]
66,8 ÷ 72,1 % октогена; НТРВ	1,575 ÷ 1,618	8,030 ÷ 8,107	—//—
32 % CL-20; 48 % TEX; 20 % НТРВ	1,595	—	[60]
32 % октогена; 48 % TEX; 20 % НТРВ	1,560	—	—//—

Примечание. Ну Темр и PVB — коммерческие марки связующих, DOA — диоктилдиладипат, эстан — ароматический полиэфир (polyurethane — Ester — MDI), EVA — этиленвинилацетат, TEX — взрывчатое вещество 4,10-динитро-2,6,8,12-тетраокса-4,10-диазатетрацикло-[5,5,0,0^{5,9},0^{3,11}]додекан.

Времена возбуждения взрыва в образцах, выдерживаемых при заданной температуре, оказались приблизительно одинаковыми для CL-20 и гексогена [2]. Однако CL-20 подвергался более интенсивным химическим превращениям и его критическая температура (163 °С) ниже критических температур гексогена и октогена (184 и 190 °С). В то же время в тесте на стабильность в вакууме при разложении CL-20 выделяется намного меньше газов (0,02 см³), чем в тесте для октогена.

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

В работе [2] установлено, что чувствительность CL-20 к удару ($h_{50} = 14$ см для β -CL-20 и $h_{50} = 12 \div 21$ см для ε -CL-20) и чувствительность к трению (нечувствителен до усилия 61 ÷ 71 Н) близки к соответствующим

характеристикам тэна ($h_{50} = 13 \div 16$ см и нечувствителен до 78 Н). В то же время CL-20 более чувствителен к названным воздействиям, чем октоген (32 см и 114 Н соответственно). В работе [59] также сообщается, что CL-20 более чувствителен к механическим воздействиям, чем октоген. Однако согласно [60] чувствительность CL-20 к удару ($h_{50} = 28$ см) сопоставима с чувствительностью октогена (30 см) и тринитроацетидина (26 см). По данным [34] CL-20 нечувствителен к трению до 84 Н, но в соответствии с [61] он нечувствителен до 18 Н. Тесты, проведенные авторами данного обзора, дали значение $h_{50} = 21$ см, нечувствительность к трению достигала 120 Н.

Важную роль играет морфология CL-20 [1]. Так, округленные монокристаллы ε -CL-20 имеют более низкую чувствительность к удару: $h_{50} = 36$ см по сравнению с $h = 19,4$ см

Таблица 3

Скорости горения ракетных топлив на основе CL-20

Состав	Скорость горения, мм/с	n	Источник
60 % CL-20; 40 % PGA	11,5 ÷ 23 (7 ÷ 15 МПа)	0,92	[1]
60 % октогена; 40 % PGA	6 ÷ 11 (7 ÷ 15 МПа)	0,89	—//—
60 % CL-20; 40 % GAP	13,4 ÷ 27,2 (7 ÷ 15 МПа)	0,94	[1]
60 % октогена; 40 % GAP	7,2 ÷ 13,6 (7 ÷ 15 МПа)	0,91	—//—
60 % CL-20; 40 % GAP (катализируемое)	20,0 ÷ 32,4 (7 ÷ 20 МПа)	0,48 (5 ÷ 25 МПа)	[1]
60 % гексогена; 40 % GAP (катализируемое)	14,6 ÷ 21,4 (7 ÷ 20 МПа)	0,37 (4 ÷ 20 МПа)	—//—
70 % CL-20; 20 % GAP; 10 % BDNPF/A	15 (7 МПа)	0,57	[74]

Примечание. n — показатель в степенном законе скорости горения, PGA — полиглицольадиат, GAP — глицидилазидный полимер.

для поликристаллического вещества. Кристаллизация CL-20 при воздействии ультразвука (частота 100 кГц, амплитуда $0,4 \div 1$ мкм) приводит к уменьшению чувствительности и повышению стабильности [62]. Согласно [63] графитовое покрытие (< 2 % по массе) может служить эффективным средством для понижения чувствительности.

ТОПЛИВНЫЕ СОСТАВЫ

CL-20 был исследован как в топливных составах, так и во взрывчатых смесях. Известные данные о различных пластифицированных взрывчатых смесях (РВХ) на основе CL-20 приведены в табл. 2. Сравнение их скоростей детонации с соответствующими величинами для смесей на основе октогена показало, что энергетические параметры составов с CL-20 на $12 \div 15$ % выше, чем у составов с октогеном. CL-20 проявил себя в качестве превосходного заменителя октогена и гексогена в твердых ракетных топливах с низкими характеристиками светимости факела. Топлива, содержащие CL-20, отличаются повышенными скоростями горения (на $35 \div 110$ %) по сравнению с аналогичными топливами на основе октогена (табл. 3). Установлено, что удельный импульс I_{sp} топлив, содержащих CL-20, заметно выше значений I_{sp} для топлив с гексогеном. Так, в работе [1] сообщается, что для топлив на основе CL-20 и глицидилазидного полимера (GAP)

$I_{sp} = 251$ с, тогда как для аналогичного топлива с гексогеном $I_{sp} = 242$ с. CL-20 также является компонентом оружейных топлив, характеризующихся большим импульсом и высокой скоростью горения (табл. 4).

Полибутадиен с концевыми гидроксильными группами (НТРВ) и GAP нашли применение в качестве связующих для литевых РВХ. В то же время термопластические эластомеры, такие как, например, эстан/этиленвинилацетат, применяются при производстве прессованных РВХ. Полиглицольадиат часто используется в качестве связующего, а системы на основе бис-тринитроформаль/ацетала (BDNPF/A) и триметиллоэтилтринитрата (ТМЕТН) — в качестве пластификаторов. Термопластические эластомеры на основе бис-азидометилкетана (ВАМО) представляют интерес для использования в оружейных топливах.

Составы с $85 \div 90$ % CL-20 предложены [59] в качестве замены ныне широко применяющегося состава LX-14* на основе октогена. Предложено также применять РВХ на основе CL-20 в боеголовках снарядов. Возможно применение составов на основе CL-20 в ракетных двигателях высокоскоростных управляемых тактических ракет типа HVMS и HFks [64], а также в высокоскоростных баллистических раке-

* Обозначения различных взрывчатых смесей приведены в табл. 2.

Таблица 4

Характеристики горения оружейных топлив на основе CL-20

Состав	Сила пороха, Дж/г	Температура пламени, К	Скорость горения, см/с	Источник
76 % CL-20; ВАМО/АММО	1 297	3 412	11,48 ÷ 29,97 (75,8 ÷ 179 МПа)	[75]
7 % гексогена; ВАМО/АММО	1 182	2 827	3,86 ÷ 10,97 (75,8 ÷ 179 МПа)	—//—
CL-20; NC; BDNPF/A	1 253	3 698	—	[61]
гексоген; NC; BDNPF/A	1 220	3 390	—	—//—
CL-20; 5–30 % ВАМО — АММО/ВАМО — NMMO/ВЕМО — NMMO	1 278 ÷ 1 349	—	20,32 ÷ 27,94	[76]

Примечание. NC — нитроцеллюлоза, NMMO — нитрометилметилоксетан, ВЕМО — бис-этокситетиллоксетан.

тах. Кроме того, топлива на основе CL-20 и сополимеров ВАМО–АММО (азидометилметилоксетан) и Hytrel (сополимер полибутилентерефталата и полиэфира гликоля) рекомендованы в качестве превосходной замены оружейному топливу М30 [65].

Исследования [61] показали, что топливные составы на основе CL-20 и нитроцеллюлозы, пластифицированной BDNPF/A или нитраминовыми пластификаторами, достаточно безопасны для испытаний на имитаторе орудия сорокового калибра. В [66] изучались пиротехнические газогенераторные составы на основе CL-20, горящие с образованием одного или более реакционных продуктов, гасящих пламя. Применение CL-20 в качестве основы для снаряжения детонаторов и детонационных шнуров исследовано в [67, 68].

ПРОИЗВОДСТВО ТОПЛИВНЫХ ЗАРЯДОВ

Литье, выдавливание (экструзия) и пресование используются при производстве топлив на основе CL-20. Была предпринята попытка применить технологию непрерывной двухшнековой экструзии для изготовления топлив, содержащих CL-20 [61]. Пластические составы, содержащие около 80 % CL-20, 10 % бис(2,2,2-фтординитро)формаль и 10 % смешанного нитроформаль FM-1, получали методом инжестирования смеси [2]. Наряду с этим для получения составов на основе CL-20 применяли золь-гельный процесс [69]. Стадии произ-

водства включают полимеризацию реакционноспособного мономера с образованием гелевой структуры из раствора (например, аэрогель или ксерогель). Нанокompозиты получают введением горючего и окислителя в пустоты каркасной структуры, образующейся в результате золь-гельной полимеризации. Установлено [59], что при пресовании CL-20 при температуре 30 ÷ 90 °С и давлении 138 ÷ 345 МПа в нем не происходит никаких фазовых переходов. Однако в [27] было обнаружено, что при производстве топлив на основе CL-20 и эстана происходит изменение фазового состояния CL-20, вызывающее уменьшение плотности топлива. При температуре 60 °С наблюдался фазовый переход β -модификации, а длительный нагрев состава на основе CL-20 и эстана при температуре 100 ÷ 105 °С приводил к фазовым переходам $\alpha \rightarrow \gamma$ и $\varepsilon \rightarrow \gamma$. Это объясняется высокой растворимостью CL-20 в эстане благодаря тому, что молекула последнего содержит много карбонильных групп.

СОВМЕСТИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ

Известно [32], что CL-20 совместим с НТРВ и полиэтиленгликолем, равно как и с азидополимерами и нитроэфиром. В то же время он несовместим с тримером бутадиена, акриловой кислоты и акрилонитрила. Тесты на вакуумную стабильность выявили относительно высокую по сравнению с чистым CL-20 интенсивность выделения газов из составов на ос-

нове эстана (РАТНХ-3 (96) и LX-19), содержащих в качестве добавок графит, стеарат цинка, металлы (медь, молибден, алюминий, железо и титан), а также смолы (RTV 3104, Ultem plastic, loctite 12952). Однако общее количество выделяемых газов ($0,1 \div 0,3 \text{ см}^3$) при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 ч оказалось на приемлемо низком уровне, за исключением составов с локтитом, где объем выделившегося газа составил 1 см^3 , что указывает на несовместимость последнего с CL-20 [59]. Более низкое значение температуры начала экзотермического разложения для составов с CL-20, содержащих локтит ($199 \div 220 \text{ }^\circ\text{C}$), по сравнению со значениями аналогичных температур для других составов дополнительно подтверждает несовместимость локтита с CL-20. В работе [61] зарегистрировано выделение 3 см^3 газа топливами на основе CL-20 при нагреве до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 48 ч. Наилучшие результаты (по газовыделению) получены со связующим BDNPF/A.

Микрокапсулирование, как показано в [70], приводит к повышению стабильности и улучшению технологичности. Механическая смесь CL-20 и нитроцеллюлозы в экспериментах с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии разлагалась без признаков взаимодействия компонентов [71], о чем свидетельствуют два экзотермических пика при температурах 200 и $233 \text{ }^\circ\text{C}$. Тем не менее, для криогеля CL-20/NC экзотермический пик наблюдался при $205 \text{ }^\circ\text{C}$, что позволяет предположить влияние разложения нитроцеллюлозы на термораспад CL-20. Эксперименты [71] со скачкообразным нагревом образцов этих составов и одновременной регистрацией продуктов разложения с помощью фурье-ИК-спектроскопии также выявили доминирующую роль разложения нитроцеллюлозы, за исключением криогелей с малым содержанием нитроцеллюлозы — 90/10 (CL-20/NC).

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ТОПЛИВНЫХ СОСТАВОВ

Сравнительный анализ данных для прессованных взрывчатых смесей на основе CL-20 показал [59], что чувствительность составов LX-19 и РАТНХ-3 (94) к удару и трению сравнима с характеристиками состава LX-14, содержащего октоген. В то же время составы с меньшим содержанием CL-20 (РАТНХ-3 (90)) имеют более высокую чувствительность. Ре-

зультаты тестов на чувствительность к удару (card gap) [32] свидетельствуют о сравнимых характеристиках безопасности при ударном воздействии для составов 93 % CL-20/связующее и 93 % октогена/эстан (толщины прокладки (card gap) равны $2,25 \div 2,31$ и $2,16 \div 2,19 \text{ см}$ соответственно). Это не согласуется с данными [60], согласно которым состав CL-20/ТЕХ/НТРВ (32/48/20) детонирует под воздействием ударной волны интенсивностью $5,6 \text{ ГПа}$, в то время как аналогичный состав с октогеном 32/48/20 детонирует от волны с давлением $10,2 \text{ ГПа}$. В испытаниях с манганиновыми датчиками давления [72] также обнаружена высокая чувствительность к ударной волне состава LX-19.

Поведение CL-20 в условиях медленного нагрева, приводящего к тепловому взрыву, изучалось в специальных тестах с варьируемой прочностью оболочки [59]. Образец топлива диаметром $2,54 \text{ см}$ и длиной $6,35 \text{ см}$ помещался в стальную оболочку толщиной $0,0381 \div 0,19 \text{ см}$. При нагреве состава LX-19 неполная детонация наблюдалась при толщине стенок $0,076 \text{ см}$, тогда как состав LX-14 детонировал при толщине стенки $0,19 \text{ см}$, что еще раз подтвердило более высокую чувствительность состава LX-19. С другой стороны, состав РАТНХ-3 (90), содержащий меньше CL-20, только загорелся при нагреве в оболочке с толщиной стенки $0,19 \text{ мм}$, что свидетельствует о его низкой уязвимости. При этом состав РАТНХ-3 (94) сравним по уязвимости с LX-14. Обнаружено, что скорости горения прессованных таблеток составов с CL-20, измеренные в сосудах постоянного объема, существенно выше скорости горения состава LX-14, что указывает на их повышенную опасность при хранении и транспортировке.

Топлива на основе CL-20 демонстрируют [61] более низкую по сравнению с чистым CL-20 чувствительность к трению (160 Н) и к удару (4 Нм). В работе [64] указано, что, несмотря на принадлежность топлив на основе CL-20 по уровню опасности классу 1,1 (CL-20/AP/GAP/ТМЕТН/ВТТН (бутантриотринитрат)), их чувствительность к детонации ниже, чем у прессованных взрывчатых веществ, равно как и у высокоэнергетических баллистических и двухосновных смесевых топлив.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на разнообразные методы синте-

за и производства CL-20, стоимость этого продукта в настоящее время еще высока. Необходимы новые походы к его получению, чтобы наладить экономически эффективное массовое производство и тем самым облегчить его универсальное применение. Характеристики полиморфных модификаций CL-20 хорошо изучены, и представляется возможным разработать метод получения требуемой кристаллической модификации и заданного размера частиц. Хотя CL-20 подвергнут детальным термическим исследованиям, значения температуры и энергии активации процесса термического разложения, приводимые разными авторами, заметно различаются. Возможно, это обусловлено различием путей синтеза и производства, а также методов исследования морфологии. Эти аспекты необходимо тщательно и всесторонне изучить с целью выяснения механизма выделения энергии, что потребует анализа полных наборов данных по веществам из различных источников. Чувствительность к механическим воздействиям должна быть детально исследована с учетом различий имеющихся экспериментальных данных, что поможет решить вопросы создания безопасной технологии. Из опубликованных результатов исследований можно сделать заключение, что составы на основе CL-20 более чувствительны к механическим и ударным воздействиям, чем составы с гексогеном и октогеном. Необходимо осуществить исчерпывающие программы исследований и развития для оптимизации удельного импульса и скорости детонации составов с CL-20 без увеличения степени их уязвимости, принимая во внимание роль этого вещества при решении задач будущего. Углубленное изучение совместимости и стойкости составов с CL-20 также имеет огромное значение с точки зрения его применения в различных системах.

ЛИТЕРАТУРА

- Golfier M., Graindorge H., Longevialle Y., Mace H. New energetic molecules and their applications in the energetic materials // 29th Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, June 30–3 July 1998. P. 3/1–3/17.
- Simpson R. L., Urtiev P. A., Ornellas D. L., et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate // Propellant, Explosives, and Pyrotechnics. 1997. V. 22, N 5. P. 249–255.
- Nielsen A. T., Nissan R. A., Chaffin A. P., et al. Polyazapolycyclics by condensation of aldehydes with amines. 3. Formation of 2,4,6,8-tetrabenzyl-2,4,6,8-tetraaza bicyclo [3.3.0]octanes from formaldehyde, glyoxal and benzyl amine // J. Org. Chem. 1992. V. 57. P. 6756–6759.
- Ou Y., Xu Y., Liu L., et al. Comparison of acetonitrile process with ethanol process for synthesis of hexabenzylhexaazaisowurtzitane // Jiang-tao Hanneng Cailiao. 1999. V. 7, N 4. P. 152–155; Chem. Abst. N 132:154038.
- Nielsen A. T. Caged polynitramine compound // US 5693794 A, 2 Dec. 1997.
- Bellamy A. J. Reductive debenzoylation of hexabenzyl hexaazaisowurtzitane // Tetrahedron Lett. 1995. V. 51, N 6. P. 4711–4722.
- Nielsen A. T. Synthesis of caged nitramine explosives // Presented at Joint Army, Navy, NASA Airforce (JANNAF) Propulsion Meeting, San Diego, CA17, Dec. 1987.
- Kodama T. Preparation of hexakis (trimethylsilylethylcarbonyl) hexaazaisowurtzitane // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 06321962 A2, 22 Nov. 1994, Heisei; Chem. Abst. N 122:265409.
- Kodama T., Ishihara N., Minoura H., et al. Method for acylating hexakis (arylmethyl) hexaazaisowurtzitane // PCT Intern. Appl. WO 99191, 328 (CI CO 77487122), 22 Apr. 1999.
- Wardle R. B., Edwards W. W. Hydrogenolysis of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo [5.5.0.O^{5,9}.O^{3,11}] dodecane for explosives and propellants // PCT Intern. Appl. WO 9720,785 (CI CO 61325134), 12 June 1995.
- Wardle R. B., Hinshaw J. C. Multi step synthesis of polycyclic polyamides as precursors for polycyclic polynitramine oxidizers in propellants and explosives // Brit. UK Pat. Appl. GB 2333292 A1, 21 July 1999.
- Wardle R. B., Hinshaw J. C. Synthesis and reactions of hexaaza isowurtzitane type compounds in synthesis of hexanitro hexaaza isowurtzitane (HNIW) explosive // US 6147209 A, 14 Nov. 2000.
- Ou Y., Xu Y., Chen B., et al. Synthesis of hexanitrohexaazaisowurtzitane from tetraacetyldiformylhexaazaisowurtzitane // Youji Huaxue. 2000. V. 20, N 4. P. 556–559; Chem. Abst. N 133:269072.
- Nielson A. T., Chafin A. P., Christian S. L., et al. Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines // Tetrahedron. 1998. V. 54, N 39. P. 11793–11812.
- Latypov N. V., Wellmar U., Goede P., Bellamy A. J. Synthesis and scale-up of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaaza isowurtzitane from 2,6,8,12-tetraacetyl-4,10-dibenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (HNIW, CL-20) // J. Org. Process Res. Dev. 2000. V. 4, N 3. P. 156–158.
- Hamilton R. S., Sanderson A. J., Wardle R. B., Warner K. F. Studies of

- the synthesis and crystallization of CL-20 // 31st Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, June 27–30 2000. P. 21/1–21/8.
17. **Bellamy A. J.** Polynitro hexaaza isowurtzitane derivatives related to hexanitrohexaaza isowurtzitane (HNIW) WN_6 // Ibid. P. 109/1–109/14.
 18. **Wang C., Ou Y., Chen B.** One-pot synthesis of hexanitrohexaazaisowurtzitane // Beijing Ligong Daxue Xuebao. 2000. V. 20, N 4. P. 521–523; Chem. Abst. N 133:298398.
 19. **Kawabe S., Miya H., Kodama T., Miyake N.** Process for the preparation of hexanitrohexaazaisowurtzitanes // PCT Intern. Appl. WO 9805666 A1, 12 Febr. 1998.
 20. **Sanderson A. J., Warner K. F., Wardle R. B.** HNIW manufacture by mixed-acid nitration of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo [5.5.O.O^{5,9}.O^{3,11}]-dodecane // PCT Intern. Appl. WO 2000052011 A2, 8 Sept. 2000.
 21. **Rao S., Reddy D., Rajagopal D., et al.** Process improvements in CL-20 manufacture // 31st Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, June 27–30 2000. P. 108/1–108/4.
 22. **Chung H. Y., Kil H. S., Choi I., et al.** New precursors for hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW, CL-20) // J. Heterocyclic Chem. 2000. V. 37, N 6. P. 1647–1649; Chem. Abst. N 134:149661.
 23. **Geetha M., Nair U. R., Sarwade D. B., et al.** Thermal studies on CL-20 : The most powerful high energy material // J. Therm. Anal. and Calorimetry. 2003. V. 71. P. 913–922.
 24. **Sikder A. K., Sikder N., Gandhe B. R., et al.** Hexanitrohexaazaisowurtzitane, or CL-20 in India: Synthesis and characterization // Defence Sci. J. 2002. V. 52, N 2. P. 135–146.
 25. **Zhao X., Feng Z., Liu J., et al.** Preparation of high purity and high yield of CL-20 from tetraacetyl hexaazaisowurtzitane // 33rd Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, 2002. P. 149/1.
 26. **Russel T. P., Miller P. J., Piermarini G. J., Black S.** High pressure phase transition γ -hexanitrohexaazaisowurtzitane // J. Phys. Chem. 1992. V. 96, N 13. P. 5509–5512.
 27. **Foltz M. F., Coon C. L., Garcia F., Nichols A. L.** III. The thermal stability of the polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane, Part II // Propellants, Explosives, and Pyrotechnics. 1994. V. 19. P. 133–144.
 28. **Thome V., Kempa P. B., Herrman M.** Solvent effects on the morphology of ϵ -CL-20 crystals // 32nd Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, 2001. P. 157/1–157/7.
 29. **Johnston E. H., Eugene R. W.** Use of chlorine-free non-solvents in solvent crystallization of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo [5.5.O.O^{5,9}.O^{3,11}]-dodecane (CL-20) explosive // US 5874574 A, 23 Febr. 1999.
 30. **Russel T. P., Miller P. J., Piermarini G. J., Black S.** Pressure/temperature phase diagram of hexanitrohexaazaisowurtzitane // J. Phys. Chem. 1993. V. 97, N 9.
 31. **Jin S., Yu Z., Song Q., Ou Y.** The role of properties of solvents in the properties of HNIW // 34th Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, 2003. P. 57/1–57/4.
 32. **Wardle R. B., Hinshaw J. C., Braithwaite P., et al.** Synthesis of the caged nitramine HNIW (CL-20) // 27th Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, June 25–28 1996. P. 27/1–27/10.
 33. **Marioth E., Lobbecke S., Krause H.** Screening units for particle formations of explosives using supercritical fluids // 31st Intern. Annual. Conf. of ICT, Karlsruhe, June 27–30 2000. P. 119/1–119/3.
 34. **Bouma R. H. B., Duvalois W., van der Heijden A. E. D. M., et al.** Characterization of commercial grade CL-20: Morphology, crystal shape, sensitivity and shock initiation testing by Flyer Impact // Ibid. P. 105/1–105/9.
 35. **Kim J., Yim Y.** Effect of particle size on the thermal decomposition of ϵ -hexanitrohexaazaisowurtzitane // Chem. Eng. Jpn. J. 1999. V. 32, N 2. P. 237–241.
 36. **Prabhakaran P. V., George B. K., Ravindran P. V., et al.** NMR characterization of hexaazahexabenzylisowurtzitane (HBIW) // 33rd Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, 2002. P. 66/1–66/9.
 37. **Kaiser M., Ditz B.** Characterization of impurities in CL-20 by NMR spectroscopy // 30th Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, June 29–3 July 1999. P. 94/1–94/16.
 38. **Sorescu D. C., Rice B. M., Thompson D. L.** Molecular packing and NPT-molecular dynamics investigation of the transferability of the RDX intermolecular potential to 2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102, N 6. P. 948–952.
 39. **Liu J., Zhao X., Lu M., Pan J.** Complete NMR spectral assignment of monoacetylpentanitrohexaazaisowurtzitane // Huozhayao Xuebao. 1997. V. 20, N 4. P. 26–28; Chem. Abst. N 128:50387.
 40. **Pace M. D.** EPR spectra of photochemical nitrogen dioxide formation in monocyclic nitramines and hexanitrohexaazaisowurtzitane // J. Phys. Chem. 1991. V. 95, N 15. P. 5858–5864.
 41. **Qiu W., Chen S., Yu Y.** Structure of 2,4,8,10-tetrabenzyl-6,12-dibenzoyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.O.O^{5,9}.O^{3,11}]-dodecane // Huozhayao Xuebao. 2001. V. 24, N 3. P. 62–63; Chem. Abst. N 135:359832.
 42. **Chukanov N. V., Golovina N. I., Nedelko V. V., et al.** Phase transformations in hexanitrohexaazaisowurtzitane // 32nd Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, 2001. P. 101/1–101/9.

43. **Feng Z., Liu C., Fang T., Zhao.** Molecular and crystal structure of diacetyltetranitrohexaazaisowurtzitane (DATN) // Xinqi Huozhayao Xuebao. 2001. V. 24, N 1. P. 38–40; Chem. Abst. N 134:282871.
44. **Jacob G., Lacroix G., Destombes V.** Identification and analysis of impurities of HNIW // 31st Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, June 27–30 2000. P. 106/1–106/12.
45. **Foltz M. F.** Thermal stability of ϵ -hexanitrohexaaza isowurtzitane in an estane formulation // Propellants, Explosives, and Pyrotechnics. 1994. V. 19. P. 63–69.
46. **Tian L.** Determination of purity of CL-20 explosive by high-performance liquid chromatography // Huozhayao Xuebao. 1999. V. 22, N 1. P. 31–32; Chem. Abst. N 131:7243.
47. **Tian L.** Analysis of CL-20 by high performance liquid chromatography // Beijing Ligong Daxue Xuebao (Chinese). 1998. V. 18, N 4. P. 520–522; Chem. Abst. N 130:141342.
48. **Liu Y., Chen S., Luo S. H., Yanjiu Y.** HPLC method for analysis of CL-20 in explosive mixture // Huaxue Yanjiu Yu Yingyong. 2000. V. 12, N 4. P. 446–448; Chem. Abst. N 134:44138.
49. **Bellamy A. J.** A simple method for the purification of crude hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW or CL-20) // Propellants, Explosives, and Pyrotechnics. 2003. V. 28, N 3. P. 145–152.
50. **Korsounskii B., Nedelko V. V., Chukanov N. V., et al.** Kinetics of thermal decomposition of hexanitrohexaaza isowurtzitane // 30th Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, June 29–2 July 1999. P. 64/1–64/20.
51. **Nedelko V. V., Chukanov N. V., Ravski A. V., et al.** Comparative investigation of thermal decomposition of various modifications of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) // Propellants, Explosives, and Pyrotechnics. 2000. V. 25, N 5. P. 255–259.
52. **Nedelko V. V., Chukanov N. V., Korsounskii B. L., et al.** Comparative investigating of the thermal decomposition of various modifications of hexanitrohexaazaisowurtzitane // 31st Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, June 27–30 2000. P. 9/1–9/9.
53. **Bohn M. A.** Kinetic description of mass loss data for the assessment of stability, compatibility and aging of energetic components and formulations exemplified with ϵ CL-20 // Propellants, Explosives, and Pyrotechnics. 2002. V. 27. P. 125–135.
54. **Brill B., Patil D. G.** Thermal decomposition of energetic materials 53, kinetics and mechanisms of thermolysis of hexanitrohexaazaisowurtzitane // Combust. Flame. 1991. V. 87. P. 145–151.
55. **Xinzhong W., Ou Y., Chen B., Feng C.** Determination of thermal stabilities of CL-20 and HMX using accelerating rate calorimeter (ARC) // 3rd Beijing Intern. Symp. on Pyrotechnics and Explosives, Nov. 6–9 1995. P. 520–525.
56. **Lobbecke S., Bohn M. A., Pfeil A., Krause A.** Thermal behaviour and stability of HNIW (CL-20) // 29th Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, June 30–3 July 1998. P. 145/1–145/5.
57. **Patil D. G., Brill T. B.** Thermal decomposition of energetic materials. Characterization of the residue of hexanitrohexaazaisowurtzitane // Combust. Flame. 1993. V. 92, N 4. P. 456–458.
58. **Rice J. K., Russel T. P.** High pressure matrix isolation of heterogeneous condensed phase chemical reactions under extreme conditions // Chem. Phys. Lett., 234 (1,2,3), 195–202 (English) 1995.
59. **Mezger M. J., Nicholich S. M., Geiss D. A., et al.** Performance and hazard characterization of CL-20 formulations // 30th Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, June 29–July 2 1999. P. 4/1–4/14.
60. **Dudek K., Marecek P., Vavra P.** Laboratory testing of HNIW mixtures // 31st Intern. Conf. of ICT, Karlsruhe, June 27–30 2000. P. 110/1–110/6.
61. **Mueller D.** New gun propellant with CL-20 // Propellants, Explosives, and Pyrotechnics. 1999. V. 24. P. 176–181.
62. **Veltmans W. H., Wierckx F. J.** Crystallization of explosives and high-energy oxidizers in presence of ultrasound // Eur. Pat. Appl. EP 1033357 A, 16 Sep. 2000.
63. **Manning T. G., Strauss B.** Reduction of energetic filler sensitivity in propellants through coating // US 6524706 B1, 25 Febr. 2003.
64. **Eiselle S., Menke K.** About the burning behaviour and other properties of smoke reduced composite propellants based on AP/CL-20/GAP // 32nd Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, 2001. P. 149/1–149/18.
65. **Harris L. E., Manning T., Klingaman K., et al.** Thermoplastic elastomer (TPE) gun propellant // CPIA Publ. 1998. 680. P. 1–14. (JANNAF 35th Combustion Subcommittee Meeting, V. 1).
66. **Lewis D. J., Olander D. E., Magenot M. C.** Gas generating device // PCT Intern. Appl. WO 2002022214 A2, 21 Mar. 2002.
67. **Sato S., Kodama T.** Composition of detonator for initiating booster // Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 11060372 A2, 2 Mar. 1999, Heisei; Chem. Abst. N 130:239638.
68. **Sato S., Kodama T.** Composition of detonation cords // Ibid. JP 11060371 A2; Chem. Abst. N 130:239637.
69. **Simpson R. L., Lee R. S., Tillotson T. M., et al.** Energetic formulations prepared by sol-gel processing and polymerization methods // PCT Intern. Appl. WO 9912870 A1, 18 Mar. 1999.
70. **Heintz T., Teipel U.** Coating of particulate energetic materials // 31st Intern. Annual Conf.

- of ICT, Karlsruhe, June 27–30 2000. P. 120/1–120/12.
71. **Tappan B. C., Brill T. B.** Thermal decomposition of energetic materials 86. Cryogel synthesis of nanocrystalline CL-20 coated with cured nitrocellulose // Propellants, Explosives, and Pyrotechnics. 2003. V. 28, N 5. P. 223–230.
72. **Tarver C. M., Simpson R. L., Urtiew P. A.** Shock initiation of an ε -CL-20-estane formulation // AIP Conf. Proc., V. 370 (Pt 2, Shock Compression of Condensed Matter — 1995). 1996. P. 891–894.
73. **Tian Y., Xu R., Zhou Y., Nie F.** Study on formulation of CL-20 // 4th Proc. of the Intern. Autumn Seminar on Propellants, Explosives, and Pyrotechnics, Shaoxing, China, Oct. 25–28 2001. P. 43–47.
74. **Wagstaff D. C.** Desensitization of energetic materials by energetic plasticizer // Brit. UK Pat. Appl. GB 2374867 A1, 30 Oct. 2002.
75. **Wardle R. B., Braithwaite P. C., Haland A. C., et al.** High energy oxitane/HNIW gun propellant // 27th Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, June 25–28 1996. P. 52/1–52/7.
76. **Wallace I. A., Braithwaite P. C., Haland A. C., et al.** Evaluation of a homologous series of high energy oxetane thermoplastic elastomer gun propellants // 29th Intern. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, June 30–3 July 1998. P. 87/1–87/7.

Поступила в редакцию 8/IV 2004 г.
