

УДК 541.11:547.235.5

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОЛИАЗОТИСТЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ В БЕЗМЕТАЛЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Е. М. Дорофеенко, С. И. Согласнова, Г. Н. Нечипоренко, Д. Б. Лемперт

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

Изучена зависимость удельного импульса безметалльных энергетических композиций на базе высокоэнтальпийных органических окислителей от элементного состава и энтальпии образования окислителя, природы и объемного содержания смесового связующего, состоящего из углеводородной и активной составляющих. При заданном объемном содержании связующего можно увеличить удельный импульс композиций на базе окислителей с коэффициентом обеспеченности кислородом $0.6 \div 1.3$ путем нахождения оптимального массового соотношения углеводородной и активной составляющих в связующем. Оптимальное содержание углеводородной составляющей растет от 0 до 100 % при росте коэффициента обеспеченности окислителя кислородом от 0.6 до 1.3.

Ключевые слова: удельный импульс, температура горения, ракетное топливо.

DOI 10.15372/FGV20180609

В течение последних двух-трех десятилетий множество работ по созданию новых энергоемких соединений посвящено поиску высокоэнтальпийных, в основном полиазотистых соединений, для которых тепловой эффект при горении или взрыве достигается не только в результате окисления (внутримолекулярного или межмолекулярного) атомов углерода и водорода атомами кислорода и/или фтора, но и в большой мере за счет высокой энтальпии образования [1–11]. В области смесовых ракетных топлив (СТРТ) это приводит к постепенной замене композиций на базе низкоэнтальпийных нитрата и перхлората аммония (НА, ПХА) высокоэнтальпийными октогеном или СL-20, хотя доля кислорода в последних существенно ниже, чем в ПХА или НА. До последнего времени наблюдается конкуренция этих двух типов окислителей СТРТ (низкоэнтальпийных с высоким содержанием кислорода и высокоэнтальпийных с низким содержанием), каждая из ука-

занных категорий имеет свои преимущества и недостатки.

Ранее было показано [12–14], что оптимальная рецептура СТРТ существенно зависит от энтальпии образования окислителя. Например, с ее ростом композиция все меньше нуждается во введении алюминия как энергетического компонента.

Поскольку высокоэнтальпийные полиазотистые компоненты, как правило, содержат мало кислорода и коэффициент обеспеченности кислородом α ($\alpha = 2O/(4C + H)$) редко превышает 1.0, применять с такими окислителями обычное углеводородное горючее-связующее малоэффективно, требуется так называемое активное связующее, в значительной степени выполняющее функции окислителя за счет введения в компоненты связующего (полимер или пластификатор) фрагментов $—NO_2$, $—ONO_2$, $—NNO_2$ и т. п.

Настоящая работа посвящена изучению зависимости удельного импульса I_{sp} и температуры горения T_c безметалльных композиций от природы связующего, его содержания в рецептуре, от коэффициента насыщенности основного высокоэнтальпийного компонента кислородом (α) и энтальпии его образования (ΔH_f^0).

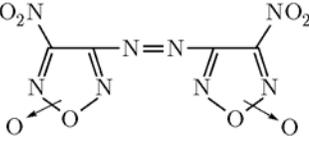
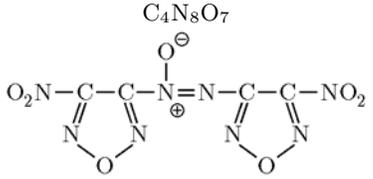
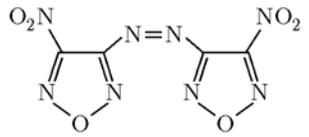
В качестве базовых высокоэнтальпийных компонентов рассмотрены азо-азоксипро-

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по теме «Создание высокоэнергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем» и при финансовой поддержке в рамках программы № 31 Президиума РАН «Фундаментальные основы технологий двойного назначения в интересах национальной безопасности» (тема «Исследование новых подходов к созданию высокоэнергетических соединений повышенной эффективности»).

© Дорофеенко Е. М., Согласнова С. И., Нечипоренко Г. Н., Лемперт Д. Б., 2018.

Таблица 1

Основные свойства исследуемых соединений [15, 16]

Соединение		ΔH_f^0		Плотность, г/см ³	α
Окислитель	Брутто-формула, структура	кДж/моль	кДж/кг		
Динитроазофуроксан (ДНАФО)	$C_4N_8O_8$ 	665.2 [16]	2313	1.99 ÷ 2.01	1.00
Динитроазоксифуразан (ДНАОФ)	$C_4N_8O_7$ 	648.2 [15]	2382.2	1.82	0.875
Динитроазофуразан (ДНАФ)	$C_4N_8O_6$ 	705.6 [15]	2755.1	1.73	0.750

изводные динитрофуроксанов и фуразанов, представленные в табл. 1, — типичные представители класса высокоэнтальпийных полиазотистых соединений, широко изучаемых в настоящее время.

Энергетические возможности соединений такого рода в качестве компонентов СТРТ исследовали в паре как с углеводородным, так и с активным связующим [17]. Известно [18], что при высоком содержании кислорода в композиции оптимальным является использование обычного углеводородного связующего, а при низком, например $\alpha < 1$, — активного связующего. Строго говоря, в СТРТ окислителями реально могут быть и соединения с $\alpha < 1$, так как при высокой энтальпии нет резона сжигать водород до воды (он более выгоден как рабочее тело, снижающее среднюю молекулярную массу продуктов сгорания), а углерод, находящийся в композиции, лучше сжигать не полностью до CO_2 , а до определенного соотношения CO/CO_2 .

Несомненно, для каждого окислителя должно существовать оптимальное «промежуточное» связующее, в той или иной степени приближенное по содержанию кислорода к углеводородному ($\alpha \approx 0$) или активному

($\alpha > 0.5 \div 0.6$).

Поскольку по условиям технологии изготовления в СТРТ должно быть не менее 18 ÷ 19 % (об.) связующего, удельный импульс I_{sp} и температуру горения T_c композиций, содержащих помимо основного окислителя смесь углеводородного и активного связующих, рассчитывали при варьировании как массового соотношения этих двух компонентов связующего, так и общего объемного содержания связующего. В качестве углеводородного связующего (УС) принимали смесь с условной формулой (на 1 кг) $C_{72.15}H_{119.21}O_{0.68}$ ($\Delta H_f^0 = -393$ кДж/кг, $\rho = 0.92$ г/см³ [14]), а в качестве активного связующего (АС) — смесь с условной формулой (на 1 кг) $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$ ($\Delta H_f^0 = -757$ кДж/кг, $\rho = 1.49$ г/см³, $\alpha = 0.53$). В последнем случае это поливинилметилтетразол, пластифицированный смесью нитроглицерина и 2,4-динитро-2,4-диазапентана [14]. В принципе, для нахождения общих закономерностей зависимости $I_{sp}(\alpha)$ в качестве активной составляющей можно принять жидкость и с более высоким значением α , например, смесь на основе тринитроглицерина ($\alpha = 1.06$), нитроформа ($\alpha = 2.4$) или даже тетранитрометана

Таблица 2

Энергетические характеристики некоторых составов
УС + АС + окислитель (ДНАФО, ДНАОФ или ДНАФ)
при объемном содержании связующего не ниже 18 %

Состав, %			V , % (об.)	T_c , К	I_{sp} , с	ρ , г/см ³	α
УС	АС	окислитель					
0	19	ДНАФО, 81	23.9	3 733	261.0	1.878	0.851
2	15	ДНАФО, 83	22.8	3 757	263.7	1.861	0.775
2	19	ДНАФО, 79	27.4	3 728	263.9	1.837	0.754
5	9	ДНАФО, 86	21.1	3 771	266.2	1.836	0.680
6	7	ДНАФО, 87	20.5	3 769	266.4	1.827	0.651
9.5	0	ДНАФО, 90.5	18.6	3 725	265.1	1.799	0.565
0	17	ДНАОФ, 83	20.0	3 751	261.4	1.754	0.779
2	15	ДНАОФ, 83	21.2	3 747	263.0	1.729	0.701
3	13	ДНАОФ, 84	20.6	3 747	263.3	1.720	0.669
6	9	ДНАОФ, 85	21.2	3 688	261.5	1.687	0.581
10	0	ДНАОФ, 90	18.0	3 554	257.2	1.658	0.495
0	17	ДНАФ, 83	19.2	3 801	263.8	1.684	0.692
1	17	ДНАФ, 82	20.9	3 780	263.7	1.670	0.653
2	13	ДНАФ, 85	18.2	3 800	264.0	1.666	0.628
3	13	ДНАФ, 84	19.8	3 764	263.0	1.652	0.594
5	9	ДНАФ, 86	18.8	3 719	261.3	1.634	0.543

($\alpha = 4.0$). Но указанное выше активное связующее давно известно, испытано и обладает приемлемыми эксплуатационными характеристиками, поэтому выбор остановили на нем.

Величины I_{sp} и T_c рассчитывали с помощью стандартной программы TERRA [19], задавая давление в камере сгорания и на срезе сопла 4.0 и 0.1 МПа соответственно.

Наиболее интересные расчетные данные по энергетическим свойствам трех исследуемых окислителей представлены в табл. 2.

Анализ энергетических возможностей динитроазофуросана (ДНАФО) показал, что удельный импульс может достигать значения $I_{sp} = 266.4$ с при допустимом объемном содержании связующего 18 %, и происходит это именно при смешанном связующем, в то время как использование только АС позволяет достигнуть $I_{sp} \leq 261$ с, а использование только УС дает значение $I_{sp} = 265.1$ с лишь при массовом содержании УС 9.5 %, т. е. примерно при 18 % по объему. Рис. 1,а наглядно иллюстри-

рует полученные результаты.

Из рис. 1,а видно, что чем больше доля УС в рецептуре ДНАФО + УС + АС, тем при более низком объемном содержании связующего V (при условии $V > 18$ %) достигается максимум I_{sp} . На зависимости $I_{sp}(V)$ максимум наблюдается при содержании УС 0 ÷ 4 % от объема всей композиции, при этом $\alpha = 0.74 \div 0.76$. При содержании УС 5 % и выше максимум I_{sp} достигается только при объемном содержании связующего $V < 18$ %. Интересно отметить, что все кривые на рис. 1,а сверху «опираются» на отрезок Q (штрихпунктирная линия), так что можно утверждать, что для смесового связующего УС + АС есть предельное значение I_{sp} , и предел этот зависит от объемной доли связующего:

$$I_{sp(lim)} = A - BV. \quad (1)$$

Эта зависимость приведена на рис. 2. Легко посчитать исходя из рис. 1, что для композиций с ДНАФО $A = 270.0 \pm 0.1$, $B = 0.179 \pm 0.006$.

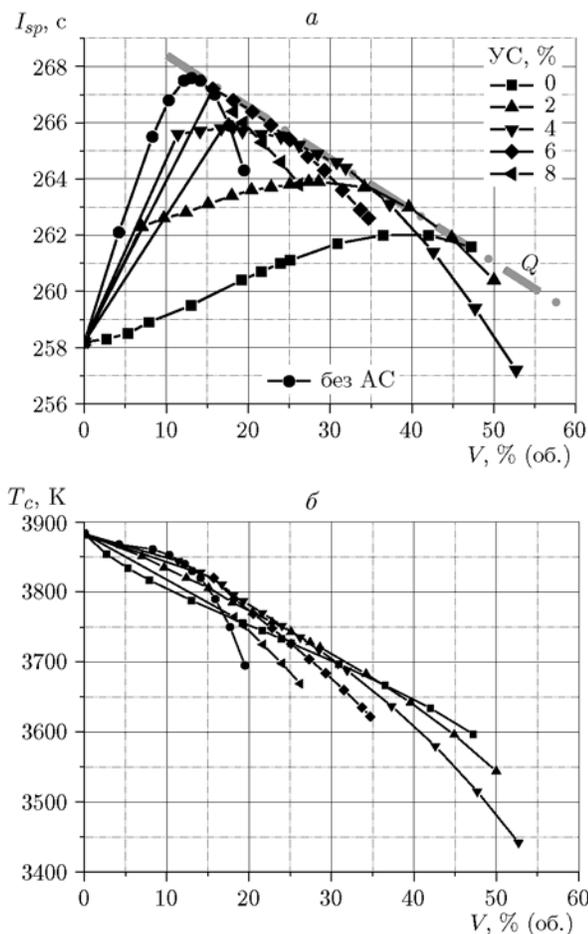


Рис. 1. Зависимость удельного импульса и температуры горения композиций на базе окислителя ДНАФО и связующего УС + АС от объемной доли смешанного связующего и массового содержания УС в композиции

Что касается температуры горения, то она не выше 3800 К, и при всех значениях V повышение доли УС в смеси УС + АС приводит к ее снижению.

Рассмотрим аналогичные системы (рис. 3) на базе динитроазоксифураза (ДНАОФ), энталпия образования которого близка к энталпии ДНАФО, а коэффициент α несколько меньше ($\alpha = 0.875$). Наблюдаются те же качественные закономерности, что и в случае с ДНАФО. Параметры уравнения (1) для систем с ДНАОФ равны $A = 266.8 \pm 0.1$, $B = 0.163 \pm 0.006$.

Переход от ДНАОФ к динитроазофуразану (ДНАФ) сопровождается повышением энталпии образования на ≈ 370 кДж/кг и дальнейшим снижением α до 0.75 (рис. 4). Парамет-

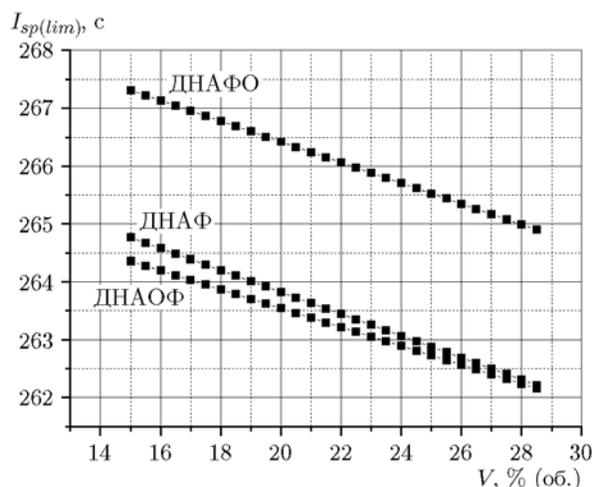


Рис. 2. Зависимость удельного импульса композиций на основе связующего УС + АС при оптимизированном соотношении его компонентов и окислителей ДНАФО, ДНАОФ и ДНАФ от объемного содержания смешанного связующего

ры уравнения (1) для систем с ДНАФ равны $A = 267.6 \pm 0.1$, $B = 0.189 \pm 0.005$.

Если в композициях с ДНАФО и ДНАОФ зависимости $I_{sp}(V)$ имели явный максимум при значениях V , зависящих от содержания УС (с ростом содержания УС в смешанном связующем I_{sp} снижается), то при использовании ДНАФ такого максимума практически нет. Только если УС является единственным компонентом связующего, максимум I_{sp} достигается при объемном содержании УС 4%, при этом I_{sp} лишь на 1 с выше, чем в отсутствие связующего. Это объясняется тем, что для ДНАФ $\alpha = 0.75$, что примерно соответствует значению α для СННО-композиций, при которых обеспечивается максимальное значение I_{sp} .

На рис. 5 видно, как отличается ход зависимости I_{sp} от объемной доли УС при использовании разных окислителей (ДНАФО, ДНАОФ или ДНАФ) в бинарных композициях УС + окислитель.

Что касается температур горения исследованных композиций (см. рис. 1,б, 3,б и 4,б), то при объемной доле связующего не ниже 18% все они меньше 3800 К. Это значение является предельно допустимой температурой при нынешнем уровне термостойкости конструкционных материалов.

Таким образом, очевидно, что для каждого потенциального окислителя СТРТ можно по-

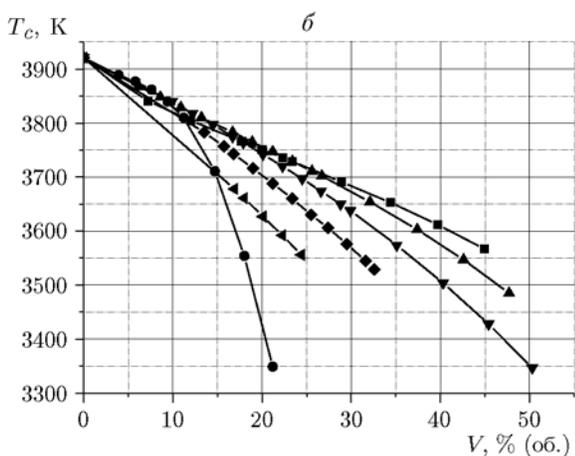
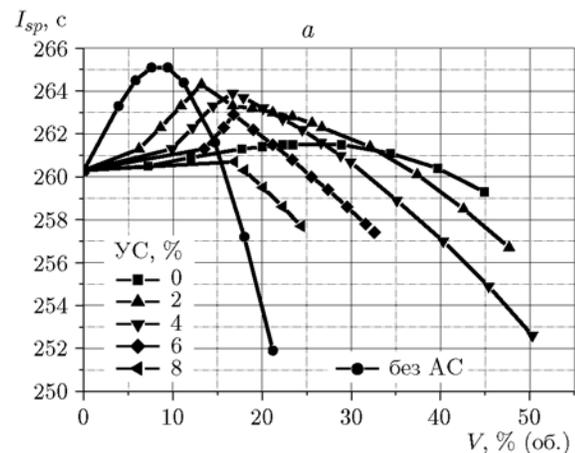


Рис. 3. Зависимость удельного импульса и температуры горения композиций на базе окислителя ДНАОФ и смеси УС + АС от объемной доли смешанного связующего и массового содержания УС в композиции

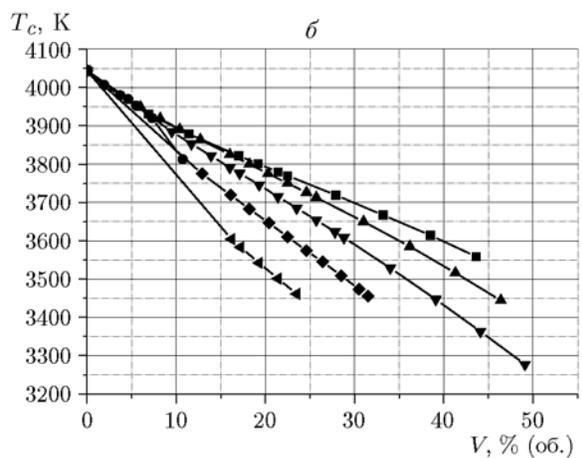
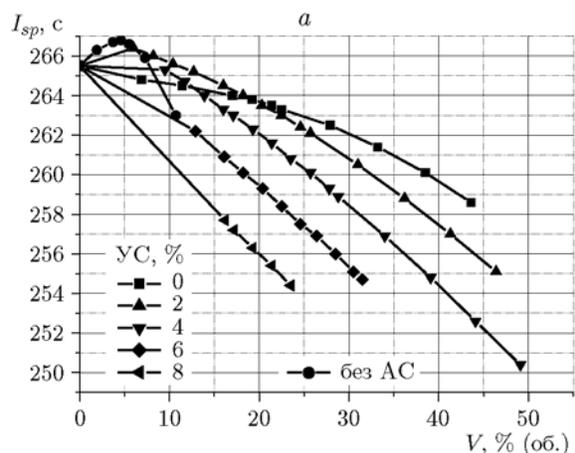


Рис. 4. Зависимость удельного импульса и температуры горения композиций на базе окислителя ДНАФ и смеси УС + АС от объемной доли суммарного связующего и массового содержания УС в композиции

лучить максимальные значения I_{sp} , подбирая углеводородную и активную составляющие в определенном массовом соотношении, при этом чем ниже α рассматриваемого окислителя, тем больше должна быть доля активного компонента в связующем. Для определенных задач, когда требуется повышенное содержание связующего (например, если поставлены специальные требования по эластичности отвержденного состава, его чувствительности и пр.), использование формулы (1) позволяет сразу определить максимальные значения I_{sp} , которые можно достигнуть при оптимизации соотношения углеводородной и активной составляющих и заданной объемной доле связующего.

Чем выше значение α , тем при более высокой доле связующего обеспечивается максимум I_{sp} . ДНАФ оказался самым энергоемким из

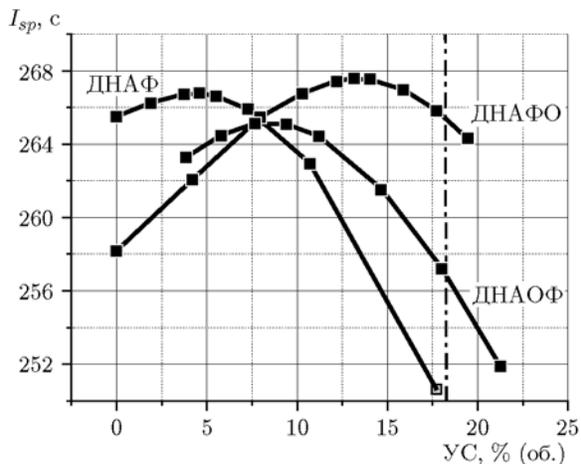


Рис. 5. Зависимость удельного импульса композиций на базе УС и окислителей ДНАФ, ДНАФО или ДНАФ от объемной доли УС

трех изучаемых окислителей при малом (и нулевом) содержании связующего, но при содержании углеводородного связующего $18 \div 19$ % (об.) он значительно менее эффективен, чем ДНАОФ и тем более чем ДНАФО. В то же время, если применять «смешанное» связующее (УС + АС), то при оптимальном соотношении УС/АС при одном и том же объемном содержании связующего различие максимумов I_{sp} уже невелико:

ДНАФО — 266.7 с (УС 7 %, АС 3.5 % (мас.), т. е. УС/АС = 2.0),

ДНАОФ — 263.6 с (УС 3 %, АС 11 % (мас.), т. е. УС/АС = 0.27),

ДНАФ — 264.2 с (УС 2 %, АС 13 % (мас.), т. е. УС/АС = 0.15).

Следует отметить, что в имеющихся публикациях, в том числе авторов данной работы [18, 20–22], при анализе энергетического потенциала новых компонентов рассматривали только активное связующее при $\alpha < 0.8 \div 0.9$, а при $\alpha = 0.9 \div 1.2$ обычно анализировали композиции и с углеводородным, и с активным связующим и выбирали лучший вариант. Поэтому в случае с ДНАОФ ($\alpha = 0.875$) при создании составов с долей связующего не ниже 18 % (об.) можно достигнуть $I_{sp} = 257$ с при использовании углеводородного связующего или 261.5 с при использовании активного, тогда как если использовать связующее, содержащее определенное (оптимальное) соотношение углеводородного и активного компонентов, как это сделано в настоящей работе, можно достигнуть и $I_{sp} = 263.5$ с при том же условии, что и в случае содержания связующего не ниже 18 % (об.).

Для ДНАФ ($\alpha = 0.75$) результат, полученный при использовании только АС, почти не отличается от наилучшего результата, полученного при варьировании соотношения УС/АС. Несомненно, что для окислителей с $\alpha < 0.75$ введение углеводородного связующего в активное уже совсем нецелесообразно в плане улучшения энергетических характеристик.

Таким образом, в данной работе показано, что динитроазофуросан, динитроазофуразан и динитроазоксифуразан обладают высокими энергетическими характеристиками в качестве компонентов безметалльных высокоимпульсных смесевых твердых ракетных топлив, в итоге достигаются значения удельного импульса $264 \div 267$ с при температуре в камере

сгорания ниже 3 800 К.

На примере трех исследованных окислителей установлено, что при объемном содержании связующего не ниже заданного (например, 18 %) существует линейная зависимость максимально достижимого удельного импульса от объемного содержания связующего при оптимизации в нем соотношения углеводородной и активной составляющих.

Показано, что при анализе энергетических возможностей композиций на базе органических окислителей с коэффициентом обеспеченности кислородом $\alpha = 0.6 \div 1.3$ следует не ограничиваться связующими с крайними показателями по содержанию активного кислорода, а искать оптимальное соотношение активной и углеводородной составляющих в связующем.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Powell I. J.** Insensitive munitions — design principles and technology developments // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2016. — V. 41, N 3. — P. 409–413.
2. **Politzer P., Murray J. S.** High performance, low sensitivity: conflicting or compatible? // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2016. — V. 41, N 3. — P. 414–425.
3. **Zeman S., Jungova M.** Sensitivity and performance of energetic materials // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2016. — V. 41, N 3. — P. 426–451.
4. **Pagoria P.** A comparison of the structure, synthesis, and properties of insensitive energetic compounds // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2016. — V. 41, N 3. — P. 452–469.
5. **Klapotke T. M., Witkowski T. G.** Covalent and ionic insensitive high-explosives // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2016. — V. 41, N 3. — P. 470–483.
6. **Gao H., Shreeve J. M.** Recent progress in taming FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroethene) // *RSC Adv.* — 2016. — V. 6, N 61. — P. 56271–56277.
7. **Солодюк Г. Д., Болдырев М. Д., Гидаспов Б. В., Николаев В. Д.** Окисление 3,4-диаминофуразана некоторыми пероксидными реагентами // *Журн. орг. химии.* — 1981. — Т. 17, вып. 4. — С. 861–865.
8. **Chavez D., Hill L., Hiskey M., Kinkead S. J.** Preparation and explosive properties of azo- and azoxy-furazans // *J. Energ. Mater.* — 2000. — V. 18. — P. 219–236.
9. **Sinditskii V. P., Vu M. C., Sheremetev A. B., Aleksandrova N. S.** Study on thermal decomposition and combustion of insensitive explosive 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan (DAAzF) // *Thermochim. Acta.* — 2008. — V. 473, N 1-2. — P. 25–31.

10. **Li J.-Z., Wang B.-Z., Fan X.-Z., Wei H.-J., Fu X.-L., Zhou C., Huo H.** Interaction and compatibility between DAAzF and some energetic materials // *Def. Technol.* — 2013. — V. 9, N 3. — P. 153–156.
11. **Koch E.-C.** Insensitive high explosives II: 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAAF) // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2016. — V. 41, N 3. — P. 526–538.
12. **Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Долганова Г. П., Стесик Л. Н.** Зависимость удельного импульса оптимизированных составов смесового твердого ракетного топлива (связующее + металлы + окислитель) от природы металла и окислителя // *Хим. физика.* — 1998. — Т. 17, № 7. — С. 114–120.
13. **Комаров В. Ф., Шандаков В. А.** Твердые топлива, их особенности и области применения // *Физика горения и взрыва.* — 1999. — Т. 35, № 2. — С. 30–34.
14. **Lempert D. B., Nechiporenko G. N., Manelis G. V.** Energetic characteristics of solid composite propellants and ways of energy increasing // *Centr. Eur. J. Energ. Mater.* — 2006. — V. 3, N 4. — P. 73–87.
15. **Sheremetev A. B., Kulagina V. O., Aleksandrova N. S., Dmitriev D. E., Strelenko Yu. A., Lebedev V. P., Matyushin Yu. N.** Dinitro trifurazans with oxy, azo, and azoxy bridges // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 1998. — V. 23, N 3. — P. 142–149.
16. **Пепекин В. И.** Детонационная способность твердых взрывчатых веществ // *Хим. физика.* — 2011. — Т. 30, № 1. — С. 20–24.
17. **Лемперт Д. Б., Шереметев А. Б.** Энергетические возможности нитропроизводных азо- и азоксифуразанов, как компонентов смесевых ракетных топлив // *Химия гетероцикл. соединений.* — 2016. — Т. 52, № 12. — С. 1070–1077.
18. **Lempert D. B., Nechiporenko G. N., Manelis G. V.** Energetic performances of solid composite propellants // *Centr. Eur. J. Energ. Mater.* — 2011. — V. 8, N 1. — P. 25–38.
19. **Trusov V. G.** Program system TERRA for simulation phase and thermal chemical equilibrium // *XIV Intern. Symp. on Chemical Thermodynamics, St-Petersburg, 2002.* — P. 483–484.
20. **Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Согласнова С. И.** Энергетические возможности композиций на базе полиазотистых высокоэнтальпийных веществ // *Физика горения и взрыва.* — 2009. — Т. 45, № 2. — С. 58–67.
21. **Лемперт Д. Б., Нечипоренко Г. Н., Манелис Г. В.** Энергетические возможности высокоплотных смесевых твердых ракетных топлив, содержащих цирконий или его гидрид // *Физика горения и взрыва.* — 2011. — Т. 47, № 1. — С. 52–61.
22. **Lempert D. B.** Dependence of specific impulse of metal-free formulations on CHNO-oxidizer's element content and enthalpy of formation // *Chin. J. Explos. Propell.* — 2015. — V. 38, N 4. — P. 1–4.

*Поступила в редакцию 19/IX 2017 г.,
в окончательном варианте — 1/XI 2017 г.*