



(28% винилацетата) обусловлена вероятно статистическим и блочным характером распределения второго сомономера соответственно. Косвенным подтверждением этому может служить меньший размер кристаллических образований Ehxelorg ($n=2,82$) по сравнению с СЭВА-118 ($n=1,72$).

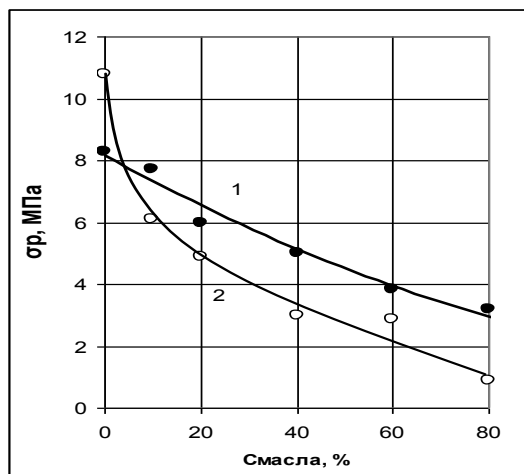


Рис.2. Зависимости прочности сополимеров Ehxelorg (1) и СЭВА (2) от концентрации минерального масла

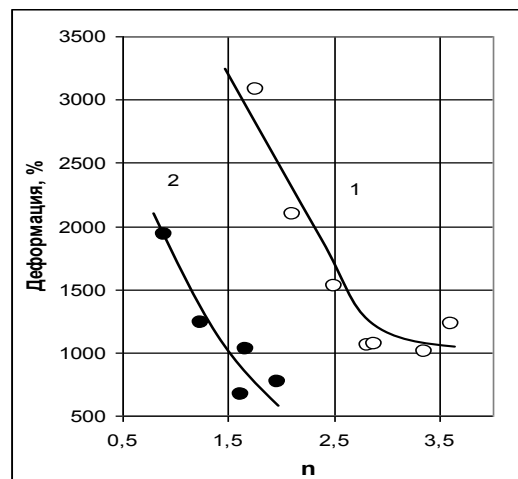


Рис.3. Зависимости разрывной деформации композиций на основе сополимеров Ehxelorg (1) и СЭВА (2) от волнового экспонента

При введении пластификатора прочность композиций с Ehxelorg снижается в меньшей степени по сравнению с СЭВА-118 (рис.2), а изменение разрывной деформации имеет сложный характер. При этом для обоих сополимеров наблюдается общая тенденция к увеличению разрывной деформации с ростом размера (при уменьшении n) кристаллитов (рис.3), которые вероятно выполняют роль узлов пространственной сетки.

Таким образом, на основании данных о термодинамической совместимости и механических свойствах композиций использование сополимера Ehxelorg в качестве полимерного наполнителя кабельных изделий представляется более целесообразным.

Список литературы

1. Богородицкий, Н.П. Электротехнические материалы/ Н.П.Богородицкий и др.- Л.:Энергия, 1969. -408 с.
2. Овчинников, Ю.В. / Ю.В.Овчинников, В.П.Стесиков, Л.В.Ступень//Высокомолек. соединения. Б. 1973.- Т. 15. -№ 2.- С. 278-282.
3. Кленин, В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем/ В.И.Кленин, С.Ю.Щеголев, В.И.Лаврушин.- Изд-во СГУ, 1977. -177 с.
4. Сирота, А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов.- М.:Химия,1984.-152 с.

УДК 662.311.1

А.И. Студилин, С.А. Филатов, В.В. Серушкин, В.П. Синдицкий

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ТРТ НА АКТИВНОМ СВЯЗУЮЩЕМ



The burning rate temperature sensitivity of an active binder (AB) and series of AB-based model propellants has been investigated. The comparative analysis of influence of propellant components on burning rate temperature sensitivity has been carried out. On the base of data obtained, hypotheses concerning possible combustion mechanisms of propellants based on active binders have been suggested.

Исследована температурная чувствительность скорости горения активного горюче связующего (АГС) и ряда модельных топливных композиций на его основе. Проведен сравнительный анализ влияния компонентов топлив на температурную чувствительность скорости их горения. На основании полученных данных сделаны предположения о возможном механизме горения топлив на основе АГС.

Развитие ракетной техники требует совершенствования энергомассовых и баллистических характеристик твердых ракетных топлив (ТРТ). Одним из путей повышения энергетических характеристик ТРТ является использование в их составе энергоемких активных горюче-связующих (АГС). В последние годы топлива на основе АГС находят широкое применение в различных устройствах, в том числе в газогенерирующих двигательных установках.

Разнообразие применения ТРТ, скомпонованных с применением АГС, предполагает необходимость регулирования баллистических характеристик таких топлив в широких пределах. Целенаправленный подход к регулированию характеристик горения топлива возможен лишь при установленном механизме горения. При этом важная информация о возможном механизме горения топлива может быть получена из анализа зависимостей температурной чувствительности скорости горения ($\beta = d \ln U / d T_0$) от давления и начальной температуры. Кроме того, горение ТРТ в ракетных двигателях может проходить как при постоянном давлении, так и в условиях изменяющегося давления (нестационарные условия). Среди факторов, оказывающих наибольшее влияние на закономерности горения ТРТ в нестационарных условиях, следует отметить температурную чувствительность скорости горения [1].

В случае гомогенных монотоплив, примерами которых являются индивидуальные взрывчатые вещества, коэффициент температурной чувствительности β можно быть оценен с использованием известных теоретических моделей горения, например, по моделям с ведущей реакцией в конденсированной [2] или в газовой фазе [3]. Однако смеси ТРТ, в особенности низкотемпературные газогенерирующие топлива, представляют собой сложные многокомпонентные системы. Различные компоненты топлив способны к химическому превращению в различных температурных зонах и могут оказывать значительное влияние на протекание реакций как в конденсированной, так и в газовой фазе. Поэтому наиболее надежные данные по температурной чувствительности ТРТ можно получить из экспериментальных зависимостей скорости горения от давления, полученных при различных начальных температурах. Полученные в работах [4-5] результаты по исследованию горения перхлората аммония (ПХА) и НМХ, показывают, что определение коэффициента температурной чувствительности является сложной исследовательской задачей. Получаемые величины температурной чувствительности сильно зависят от методики проведения экспериментов, а также от методов обработки экспериментальных данных и определяются, как правило, со значительной погрешностью [6-7].

Целью данной работы является исследование горения ряда модельных топлив на активном связующем постепенно усложняющегося состава в стационарных условиях при различных начальных температурах, определение температурной чувствительности скорости горения топлив и проведение сравнительного анализа влияния компонентов ТРТ на температурную чувствительность скорости горения.

В качестве объектов исследования были выбраны несколько модельных топлив последовательно усложняющегося состава. В начале этого ряда стоит активное горючее-



связующее (АГС), которое состоит из полиуретанового каучука и пластификатора, являющегося смесью нитроэфиров. В АГС последовательно были введены окислитель (ПХА), энергетический наполнитель НМХ и два вида охладителей (ХА и оксамид).

Анализ баллистических характеристик исследованных модельных топлив при комнатной температуре (291-293 К) показывает, что наименьшим уровнем скорости горения во всем диапазоне давлений обладает АГС (рис. 1). Введение мелкодисперсного ПХА в АГС приводит к увеличению скорости горения и уменьшению зависимости скорости горения от давления в два раза при давлениях выше 20 ата.

Добавление в систему АГС + ПХА значительного количества НМХ приводит к уменьшению скорости горения и увеличению показателя степени в законе горения, что согласуется с данными работы [8]. Дальнейшее введение в состав охладителей приводит к еще большему уменьшению скорости горения и увеличению показателя степени в законе горения.

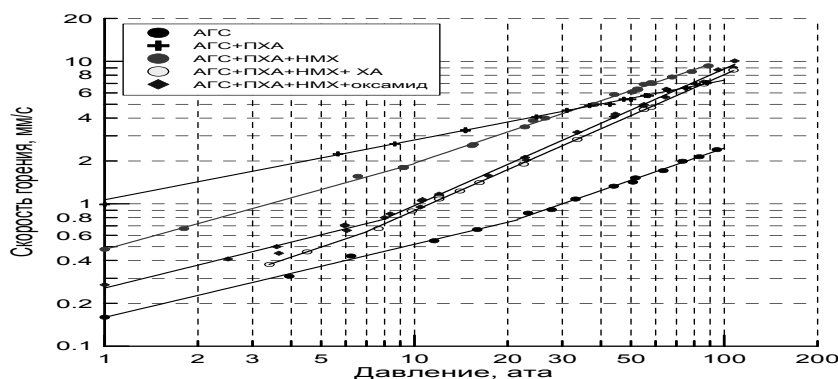


Рис. 9. Зависимости скорости горения исследованных топлив от давления в стационарных условиях

Для всех модельных топлив были получены зависимости скорости горения от начальной температуры при различных давлениях. На рис. 2 в качестве примера приведены такие зависимости для двух модельных топлив АГС+ПХА и АГС+ПХА+НМХ. Анализ этих зависимостей показывает, что увеличение начальной температуры от 0 до 80⁰С приводит к закономерному увеличению скорости горения. Обработка полученных данных позволила получить зависимости температурной чувствительности скорости горения исследованных модельных топлив от начальной температуры (рис. 3) и давления (рис. 4).

Характер зависимости температурной чувствительности скорости горения от начальной температуры для АГС говорит о том, что ведущая реакция протекает в конденсированной фазе. Температурная чувствительность АГС с ростом начальной температуры незначительно возрастает и имеет самые низкие значения. Ход кривой $\beta(p)$ для топлива АГС + ПХА имеет качественно иной вид, который свидетельствует о том, что введение ПХА в связующее переводит зону ведущей реакции в газовую фазу.

Последующее введение НМХ в систему АГС+ПХА возвращает зону ведущей реакции в конденсированную фазу. При добавлении в систему с НМХ охладителей (как ХА, так и оксамида) ведущая реакция остается в конденсированной фазе.

Вид зависимостей и значения $\beta(T_0)$ для топлива АГС + ПХА + НМХ очень близки аналогичным зависимостям топлив с охладителями. Для них возрастание β с увеличением начальной температуры имеет более выраженный характер и значения температурной чувствительности в несколько раз больше, чем значения для АГС.

Из рис. 3 и рис. 4 видно, что температурная чувствительность скорости горения исследованных топлив в меньшей степени меняется с давлением, чем с начальной температурой. Зависимости $\beta(p)$ для АГС+ПХА+НМХ и систем с охладителями близки при



соответствующих температурах и характеризуются высокими значениями коэффициента температурной чувствительности. Наименьшая зависимость температурной чувствительности горения от давления и наименьшие величины β , среди топлив с ведущей реакцией в конденсированной фазе, характерны для исходного АГС. Для топлива АГС+ПХА также характерна незначительная зависимость коэффициента температурной чувствительности скорости горения от давления.

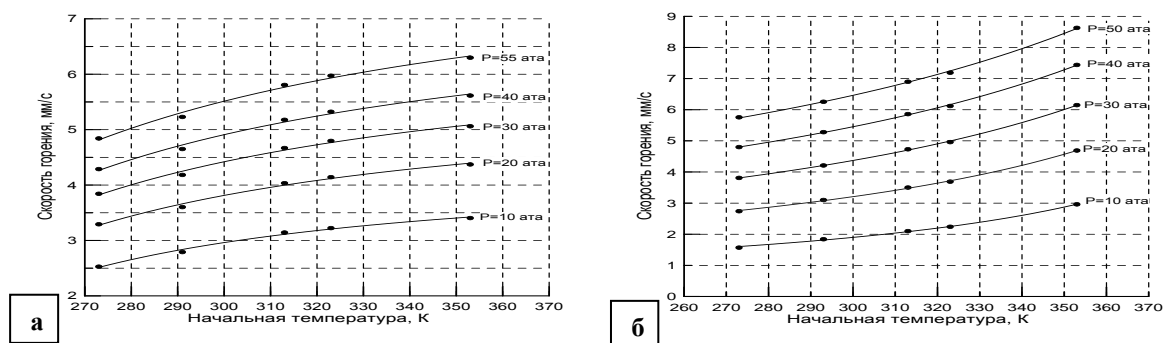


Рис. 10. Зависимость скорости горения модельных топлив АГС+ПХА (а) и АГС+ПХА+НМХ (б) от начальной температуры при разном давлении

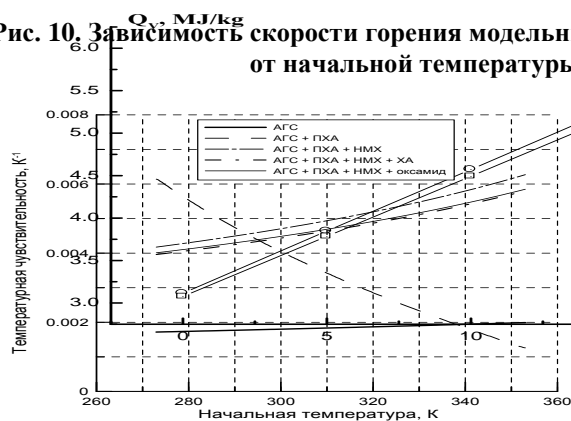


Рис. 11. Зависимость температурной чувствительности от начальной температуры для исследованных топлив при 50 ата.

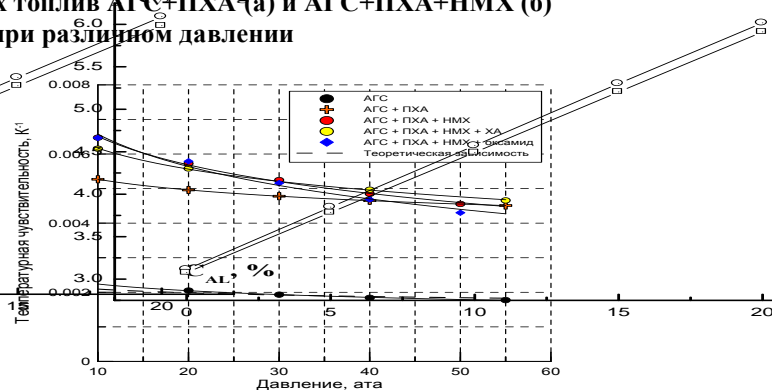


Рис. 12. Зависимость температурной чувствительности от давления для исследованных топлив при 293 К.

Зависимость температурной чувствительности скорости горения от давления для АГС + ПХА хорошо согласуется с расчетной зависимостью для модели горения с ведущей реакцией в газовой фазе, с учетом возможной ошибки определения.

Среди топлив, горение которых контролируется реакцией в конденсированной фазе, экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретической зависимостью $\beta(p)$ только для исходного АГС, которое является наиболее простой из рассмотренных топливных систем. Теоретическая зависимость, рассчитанная по уравнению:

$$\frac{d \ln U}{dT_o} = \beta = \frac{1}{T_s - T_o}, \quad (1)$$

описывающему зависимость коэффициента температурной чувствительности β от начальной температуры для модели с ведущей реакцией в конденсированной фазе приведена на рис. 4. Наблюдаемое значительное различие между теоретической зависимостью и экспериментальными данными для топлив с НМХ и с охладителями может свидетельствовать о том, что классическая модель горения с ведущей реакцией в конденсированной фазе в этом случае не учитывает влияния каких-то важных факторов, определяющих механизм их горения. Такими факторами могут быть, например, эндотерми-



ческие эффекты от плавления НМХ в конденсированной фазе, а также тепловой поток из газовой фазы.

Вероятно, что часть тепла, приходящего из газовой фазы поступает вглубь конденсированной фазы и затрачивается на ее прогрев и протекание в ней эндотермических процессов. Это следует учесть при расчете коэффициента температурной чувствительности по формуле Зельдовича для ведущей реакции в конденсированной фазе (1). Чтобы учесть эти факторы и учесть теплоту на плавление НМХ и теплоту приходящую из газовой фазы на прогрев конденсированной были проведены термопарные исследования топлив на активном связующем. В результате этих исследований был составлен тепловой баланс волны горения топлива. Теплоприход из газовой фазы может быть учтен из полученного теплового баланса.

Экспериментально определенные значения коэффициента температурной чувствительности скорости горения АГС+ПХА+НМХ значительно превышают значения, рассчитанные как по классической модели горения Зельдовича с ведущей реакцией в конденсированной фазе, так и по модели, учитывающей частичный теплоприход из газовой фазы, даже с учетом возможной ошибки расчета $\beta(p)$.

Это может быть объяснено природой данных топлив, где большое значение показателя степени в законе горения формируется за счет изменяющегося с давлением отбора тепла в ведущей зоне горения инертными компонентами. Изменение начальной температуры, также как и изменение давления приводит к изменению скорости горения, что, в свою очередь, влечет за собой изменение ширины ведущей зоны, и, соответственно, изменению количества тепла, отбираемого в ней частицами охладителя. При этом частицы относительно термостойкого НМХ играют роль своеобразного охладителя. Следствием этих особенностей механизма горения таких топлив является относительная неустойчивость горения, что выражается в «очаговом» режиме горения.

Таким образом, на основании полученных в работе результатов можно предположить, какое влияние оказывает каждый вводимый компонент на механизм горения топливной композиции. АГС, состоящее из полиуретанового каучука и пластификатора горит с низкой скоростью и имеет низкую температуру конечных продуктов горения. Ведущая реакция протекает в конденсированной фазе при температуре поверхности (T_s), которая определяется испарением наиболее легколетучего компонента пластификатора.

С введением ПХА в состав топливной композиции возрастают температура горения, поток тепла из газовой фазы и увеличивается скорость ее горения. Зона ведущей реакции переходит в газовую фазу. Температура поверхности по-прежнему определяется температурой испарения пластификатора.

Частицы термостойкого НМХ отнимают тепло в зоне химических реакций, определяющих скорость горения. Уменьшаются поток тепла из газовой фазы и скорость горения, увеличивается доля распада нитроэфиров в конденсированной фазе, что приводит к переходу ведущей реакции из газовой фазы в конденсированную. Показатель степени в законе горения определяется закономерностями горения ТРТ с частицами охладителя.

Добавление охладителя принципиально не изменяет механизма горения, но еще больше уменьшает скорость горения и увеличивает показатель степени в законе горения. Ведущая реакция протекает в конденсированной фазе при температуре поверхности приблизительно равной температуре кипения пластификатора.

Список литературы

1. Новожилов, Б.В. Нестационарное горение твердых ракетных топлив / Б.В. Новожилов - М.: Наука, 1973, с. 176.
2. Зельдович, Ю.Б. Теория горения порохов и взрывчатых веществ / Ю.Б. Зельдович // ЖЭТФ, 1942, т. 12, № 11-12, сс.498-524.



3. Беляев, А.Ф. О горении взрывчатых веществ / А.Ф. Беляев // ЖФХ, 1938, т. 12.-С. 93.
4. Atwood, A.I. Burning Rate of Solid Propellant Ingredients, Part 1: Pressure and Initial Temperature Effects. Atwood A.I., Boggs T.L., Curran P.O., Parr T.P., Hanson – Parr D.M., Price C.F., Wiknich J. // Journal of Propulsion and Power, Vol.15, № 6, November-December 1999.
5. Atwood, A.I. Burning Rate of Solid Propellant Ingredients, Part 2: Determination of Burning Rate Temperature Sensitivity. / Atwood A.I., Boggs T.L., Curran P.O., Parr T.P., Hanson – Parr D.M., Price C.F., Wiknich J. // Journal of Propulsion and Power, Vol.15, № 6, November-December 1999.
6. Шепелев, Ю.Г. Влияние начальной температуры на скорость горения баллистических порохов в области высокого давления / Ю.Г.Шепелев, А.Е.Фогельзанг, А.П.Денисюк, А.Е.Демидов // ФГВ, 1990, №4.- С.40-45.
7. Зенин, А.А. Функции отклика скорости горения нитраминсодержащих порохов и октогена по данным микротермопарных измерений / А.А.Зенин, С.В. Финяков // ФГВ, т. 36, № 1, 2000.-С. 12-22.
8. Sinditskii, V.P. Study on Combustion of New Energetic Nitramines / Sinditskii V.P., Egorshev V.Y., Berezin M.V. // Proc. 32th Inter. Ann.Conference of ICT, Karlsruhe, FRG, July 3-6, 2001, paper 59.- P.1-12.

УДК (678.664+662.352):536

В.Д. Третьякова, Ю.М. Лотменцев, Н.Н. Кондакова, Д.В. Плешаков

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ С ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВЫМ И ДИВИНИЛНИТРИЛЬНЫМ КАУЧУКАМИ

Thermodynamic compatibility of energetically active plasticizers with synthetic rubbers was investigated by means of an interference micromethod and a method differential scanning calorimetry. It is shown, that plasticizers containing azidogroups have higher thermodynamic affinity to polyurethane and divinyl nitrile rubber, than substances with nitro- and nitramine groups. These results can be used for a prediction of thermodynamic stability and a phase condition of energetic materials.

С помощью интерференционного микрометода и метода дифференциальной сканирующей калориметрии исследована термодинамическая совместимость энергетически активных пластификаторов с синтетическими каучуками. Показано, что пластификаторы содержащие азидные группы имеют более высокое термодинамическое сродство к полиэфируретановому и дивинилнитрильному каучукам, чем соединения с нитро- и нитраминными группами. Полученные результаты могут быть использованы для предсказания термодинамической стабильности и фазового состояния энергетических материалов.

Настоящая работа посвящена исследованию термодинамической совместимости полиэфируретанового и дивинилнитрильного каучуков с энергетически активными пластификаторами. Полиэфируретановый каучук синтезирован на основе сложного полиэфира этиленгликоля, пропиленгликоля и адипиновой кислоты. Содержание уретановых групп 10 %, молекулярная масса 30000 г/моль. Дивинилнитрильный каучук (СКН-40) содержит 40 % акрилонитрила. Молекулярная масса 180000 г/моль.

В качестве пластификаторов использовали 1,5-диазида-3-нитро-3-азапентан, а также трех- и четырехкомпонентные смеси линейных нитраминов и азидозамещенных линейных нитраминов (пластификаторы ТА, ТН, ЧСА и ЧСН). Сведения о составе пластификаторов представлены в таблице 1. Пластификаторы синтезированы в институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН [1,2]. Содержание основных веществ в пластификаторах не менее 98 – 99 %.