

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ИМПУЛЬСА СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ

© 2010 Н. А. Рыбаков, А. И. Цаплин

Пермский государственный технический университет

Исследованы зависимости энергетических характеристик безметалльных композиций на базе высокоэнтальпийных окислителей, не содержащих водорода, от теплосодержания, химического состава окислителя, а также от типа и количества связующего.

Твёрдое ракетное топливо, удельный импульс, горение топлива, смесевые составы.

В последние годы было синтезировано достаточно большое количество высокоэнтальпийных СННО-соединений [1-5]. В основном это нитропроизводные полиазотистых гетероциклов (фуразаны, фуроксаны, азины и азолы). Эти соединения имеют высокие энтальпии образования при низком, часто нулевом содержании водорода. Поскольку повышение энтальпии образования ведёт к повышению величины удельного импульса, а снижение доли водорода – к его понижению [6], то интересно изучить закономерности в зависимости удельного импульса смесевых твердых ракетных топлив (СТРТ), построенных на базе высокоэнтальпийных СННО-окислителей, от элементного состава и энтальпии образования окислителя, а также от типа применяемого связующего. Для соединений с величиной энтальпии образования ΔH_f на уровне 500 ккал/кг и выше понятия "окислитель" и "горючее" становятся в определённой мере условными, поскольку энергии, запасённой в молекуле (плюс энергия образования оксида углерода), уже вполне достаточно для обеспечения высоких энергетических характеристик топлива. Ранее [6] было показано, что с ростом энтальпии образования окислителя роль классического энергетического компонента – металла – падает всё ниже, и, в конце концов, присутствие металла в композиции становится излишним, а затем и вредным, так как дальнейший рост температуры газообразных продуктов сгорания уже не компенсирует общего снижения содержания рабочего тела в продуктах сгорания. В таких составах роль

энергетического компонента берёт на себя высокоэнтальпийный окислитель. Поэтому здесь рассматриваются только безметалльные композиции. Поскольку твёрдые ракетные топлива в любом случае требуют наличия горюче-связующего для обеспечения необходимых физико-механических характеристик и, кроме того, поскольку введение в композицию веществ, содержащих помимо СННО водород, благоприятно сказывается на величине удельного импульса I_{sp} топлива, то весьма важную роль начинает играть выбор горюче-связующего для такой двойной системы, как "окислитель + связующее". При очень высоких энтальпиях образования становится выгодным неполное окисление углерода и водорода. Для высокоэнтальпийных СННО-систем должна быть характерной более сильная зависимость I_{sp} от энтальпии и элементного состава связующего и его содержания в композиции, чем это имеет место в классических системах.

Для исследования были выбраны восемь представителей высокоэнтальпийных СННО-соединений (табл. 1, в основном нитропроизводные фуразанов, фуроксанов, азолов и азинов) и четыре связующих (табл. 2), являющихся представителями существенно различных классов – типичное связующее на углеводородной основе (УС); поливинил-метилтетразол – представитель высокоэнтальпийных соединений (ПВМТ); так называемое активное связующее (АС), содержащее высокое количество нитроглицерина; поливинилметоксидазен-N-оксид (ПВМОДАО) – представитель относительно нового класса связующих,

сочетающих высокую термостабильность и низкую химическую реакционную способность с хорошими энергетическими характеристиками. В работе [6] для составов из этих компонент рассчитаны значения удельного импульса с применением стандартной программы «Астра-4».

Таблица 1. Свойства окислителей

№ пп	Структурная формула	Формула	ΔH_f , ккал/кг г	ρ , г/см ³	α
1		$C_6N_6O_6$	443	1.85	0.75
2		$C_4N_6O_8$	360	1.90	1.0
3		$C_4N_8O_7$	370	1.82	0.87
4		$C_4N_8O_4$	840	1.91	0.5
5		$C_4N_8O_9$	310	1.88	1.12
6		$C_2N_6O_3$	730	1.85	0.75
7		$C_2N_6O_4$	640	1.88	1.0
8		$C_4N_8O_6$	760	1.96	0.75
9		$C_2N_6O_4$ (то же, что №7)	880	1.88	1.0
10		$C_2N_6O_3$ (то же, что №6)	995	1.85	0.75

Таблица 2. Свойства связующих

Связующие	Название, формула	ΔH_f , кДж/кг	ρ , г/см ³	α
УС	Углеводородное, $C_{73.17}H_{120.9}$	-393	0.91	0
ПВМТ	Поливинилметилтетразол, $C_4N_4H_4$	1255	1.28	0
АС	20%-ный ПВМТ, пластифицированный смесью тринитроглицерина с 2,4-динитро-2,4-диазапентаном, $C_{18.96}H_{34.64}N_{19.16}O_{29.32}$	-757	1.49	0.53
ПВМОДАО	Поливинилметоксидазен-N-оксид, $C_3H_6N_2O_2$	-46	1.31	0.22

Таблица 3. Значения величин k_i формулы (1)

Связующие	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
УС	201	75.3	0.077	-1.18	-11.05
ПВМТ	192.6	116.0	0.070	-1.07	-40.81
ПВМОДАО	192.7	139.3	0.056	-0.78	-65.3
АС	212	104.1	0.047	-0.56	-58.4

Энергетические характеристики составов на основе *CNO*-окислителей должны зависеть от трёх параметров, характеризующих элементный состав и энтальпию образования окислителя. За параметры, характеризующие элементный состав, можно принять величину коэффициента избытка кислорода α и массовую долю азота (N) в молекуле. Математически проанализирована зависимость максимально достижимых величин $I_{sp(max)}$ (при условии, что объёмное содержание связующего не ниже 20%) от ΔH_f , α и N окислителя для каждого из четырёх исследованных связующих. В [6] проанализированы различные виды аналитических зависимостей и сделан вывод, что для *CNO*-окислителей, значения ΔH_f , α и N которых лежат в исследованном диапазоне (ΔH_f – от +300 до 900 ккал/кг, α – от 0,5 до 1,25, N – от 32 до 55%), с достаточно высокой степенью точности справедливо выражение

$$I_{sp(max)} = k_1 + k_2\alpha + k_3\Delta H_f + k_4N + k_5\alpha^2 \quad (1)$$

с коэффициентами, представленными в табл. 3. Из уравнения (1) видно, что зависимость $I_{sp(max)}$ от N и ΔH_f близка к линейной, т. е. $I_{sp(max)}$ линейно растёт с увеличением ΔH_f и падает с ростом N .

Полученные результаты [6] сравниваются с результатами, полученными по предлагаемой модели (2) расчёта эффективных характеристик гетерогенных сред [7]:

$$D'_{eff} = 1 + \frac{3}{\left[\sum_{i=1}^{n-1} \frac{\beta_i - 1}{\beta_i + 2} \times \Phi_i \right]^{-1}} \quad (2)$$

где $D'_{eff} = \frac{D_{eff}}{D_M}$, $\beta_i = \frac{D_i}{D_M}$, D_i – параметр включения, D_M – параметр матрицы, Φ_i – объёмная доля i -ого компонента.

Результаты [6], рассчитанные по формуле (1), приведены на графиках рис. 1 сплошными линиями. Выполненные расчёты по формулам эффективных характеристик гетерогенных сред (2) показаны на этом же рисунке пунктирными линиями. Различие не превышает 1%. Видно, что модель эффективных характеристик гетерогенных сред применима для расчёта удельного импульса смесевых составов. Следует отметить, что предлагаемая модель расчёта эффективных характеристик пригодна для расчёта как перспективных, так и существующих смесей высокоэнергетических веществ, например, твёрдых ракетных топлив, смесей взрывчатых веществ, суспензионных взрывчатых веществ и

других смесей различной физико-химической природы.

Таким образом, использование формул эффективных характеристик гетерогенных сред может стать полезным для оценки наиболее выгодного связующего (четыре

связующих, исследованные в данной работе, можно считать типичными представителями стандартных классов связующих), которое в паре с исследуемым *CNO*-окислителем может дать наиболее энергоёмкое СТРТ.

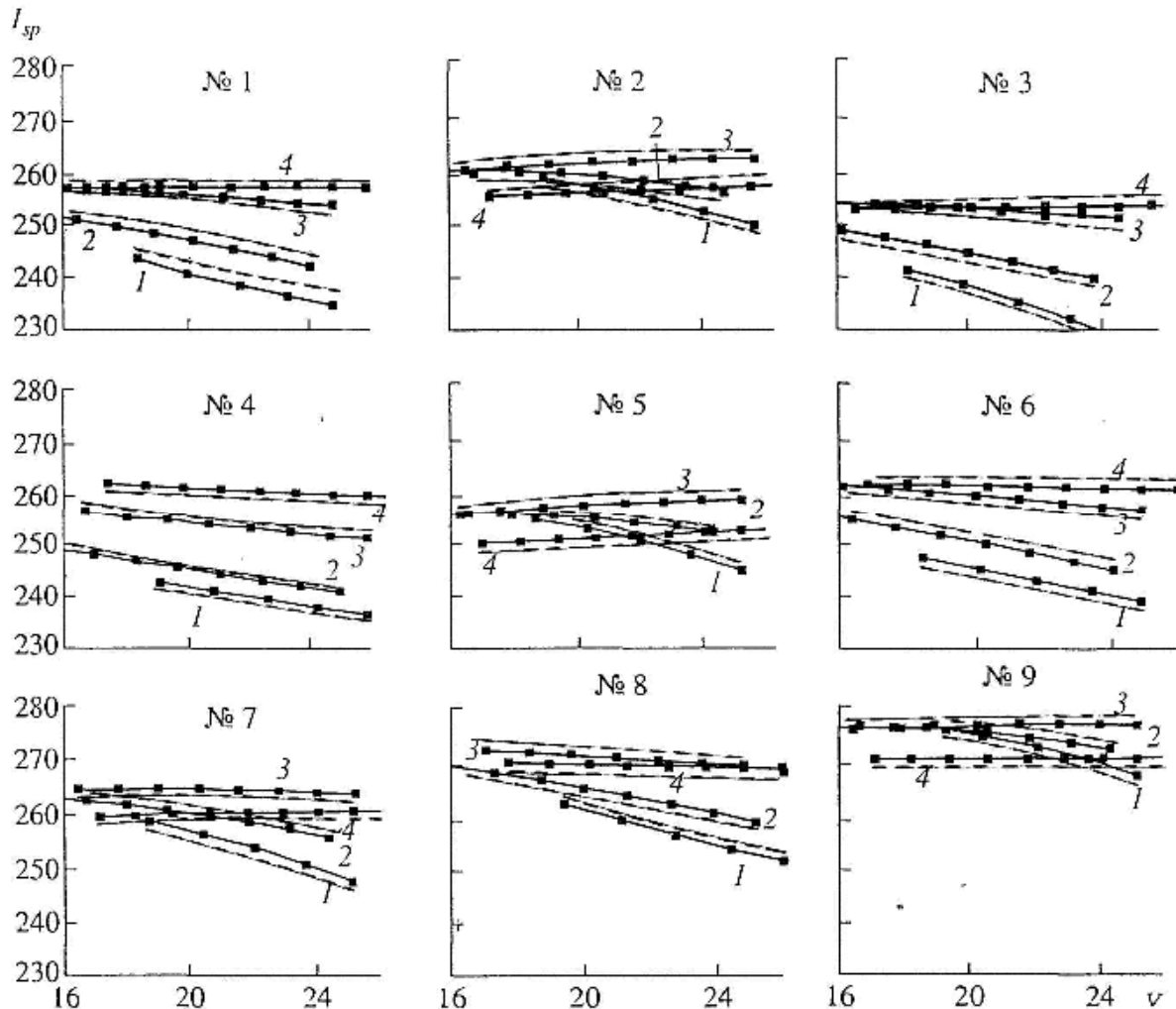


Рис. 1. Зависимость величины I_{sp} двойных композиций (связующее + окислитель) от природы окислителя, связующего и объёмной доли v последнего. Связующее: 1 – УС, 2 – ПМВТ, 3 – ПВМОДАО, 4 – АС. Окислитель указан по его номеру в табл. 1.

Библиографический список

1. Cubota, N. Rockets propellants and explosives [Text] / N. Cubota // Tokyo: Nikkan Kogyo Press, 2001. – P. 250.
2. Энергетические конденсированные системы [Текст] / Под ред. ак. Б. П. Жукова // Краткий энциклопедический словарь. – М.: Янус К, 1999. – 596 с.
3. Ван Кревелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров [Текст] / Д. В. Ван Кревелен. – М.: Химия, 1976.
4. Викторов, М. М. Методы вычисления радиохимических величин и прикладные расчёты [Текст] / М. М. Викторов. – Ленинград: Химия, 1977.
5. Аскадский, А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров [Текст] / А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев. – М.: Химия, 1983.
6. Зависимость удельного импульса композиций ракетных топлив, содержащих

- окислители на базе атомов *CN* и *O* от энтальпии образования и элементного состава окислителя Д. Б. Лемперт, Г. П. Нечипоренко, С. И. Согласнова [Текст]. Т.23. № 5. Хим. физика. – 2004. – С. 75-81.
7. Модель для расчёта параметров гетерогенных суспензионных взрывчатых составов Н. А. Рыбаков [и др.] [Текст]. Т.22. № 8. Хим. физика. – 2003. – С. 108-111.

References

1. Cubota, N. Rockets propellants and explosives [Text] / N. Cubota // Tokyo: Nikkan Kogyo Press, 2001. – P. 250.
2. Power condensed systems / Edited by acad. B. P. Zhukov // Concise encyclopedic dictionary. – Moscow: Yanus K, 1999. – 596 p.
3. Van Krevelen, D. V. Properties and chemical composition of polymers / D. V. Van Krevelen. – Moscow: Khimiya (Chemistry), 1976.
4. Victorov, M. M. Methods of calculating radiochemical values and applied calculation / M. M. Victorov. – Leningrad: Khimiya (Chemistry), 1977.
5. Ascadsky, A. A. Chemical composition and physical properties of polymers / A. A. Ascadsky, Yu. I. Matveyev. – Moscow: Khimiya (Chemistry), 1983.
6. Dependence of the specific impulse of rocket propellant compositions containing oxidizers based on *CN* and *O* atoms on the composition enthalpy and oxidizer composition D. B. Lempert, G. P. Netchiporenko, S. I. Soglasnova. Vol.23. No. 5. Chemical physics. – 2004. – PP. 75-81.
7. Model for calculating parameters of heterogeneous suspension explosives N. A. Rybakov [et al.]. Vol.22. No. 8. Chemical physics. – 2003. – PP. 108-111.

DEFINING THE SPECIFIC IMPULSE OF MIXED SOLID PROPELLANTS

© 2010 N. A. Rybakov, A. I. Tsaplin

Perm State Technical University

The paper analyses the dependences of energy characteristics of non-metal compositions based on high-enthalpy hydrogen-free oxidizers on the heat capacity and chemical composition of the oxidizer, as well as on the type and amount of the coupler.

Solid propellant, specific impulse, fuel combustion, mixed compositions.

Информация об авторах

Рыбаков Никита Анатольевич, кандидат технических наук, докторант кафедры «Общая физика» Пермского государственного технического университета, anatryb@ya.ru. Область научных интересов: высокоэнергетические материалы.

Цаплин Алексей Иванович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Общая физика», декан факультета прикладной механики и математики Пермского государственного технического университета, tai@pstu.ru. Область научных интересов: высокоэнергетические материалы.

Rybakov Nikita Anatolyevitch, candidate of technical science, working for doctor's degree at the department "General physics", Perm State Technical University, anatryb@ya.ru. Area of research: high-energy materials.

Tsaplin Alexey Ivanovitch, doctor of technical science, professor, head of the department "General physics", dean of the faculty of applied mechanics and mathematics, Perm State Technical University, tai@pstu.ru. Area of research: high-energy materials.