

на в древесной массе в широком интервале (от 36,1 до 13,5 %). Проведенные исследования показали, что гидротермическая обработка древесного сырья, разрыхляя надмолекулярную структуру древесины, увеличивает доступ функциональных групп, тем самым повышает эффективность процесса бензилирования древесины. Кроме того, взрывной автогидролиз, приводящий к разрушению морфологической структуры лигноуглеводного комплекса, способствует перераспределению компонентов древесного комплекса, в том числе и перераспределению лигнина в полупродукте. Это дает возможность, во-первых, относительно легко удалять основную массу лигнина посредством экстрагирования, во-вторых, позволяет получать бензилпроизводные с достаточно высокими показателями прироста массы и степени замещения даже при относительно высоком содержании лигнина в растительной массе перед бензилированием. Установлена корреляция между содержанием остаточного лигнина в древесной массе перед бензилированием, условиями экстрагирования, приростом массы образцов при бензилировании и содержанием бензильных групп в продуктах.

В результате проведенных испытаний получают термопластичные, хорошо растворимые в органических растворителях продукты. Повышение температуры и продолжительность взрывного автогидролиза приводит к получению веществ с более низкой температурой размягчения (около 100 °С). Пластичность, повышенная адгезионная способность продуктов бензилирования древе-

сины осины дают возможность использовать их в качестве связующих веществ при изготовлении плитных композиционных материалов. Изучено влияние условий получения плитных материалов на прочностные и гидрофобные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barney G.D. The Global Report to the President. Council on Environmental Quality and the US Foreign Office, Eds., US Government Printing Office, Washington, D.C., 1980
2. Deanin R.D. J. Appl. Polym. Sci. Symp., 1975. – P. 271.
3. Brink D.L., Collet B.M., Pohlman F.F., Wang A.F., Phillippou J. Wood Technology: Chemical Aspect, I.S. Goldstein, Ed., ACS Symposium Series, v. 43, American Chemical Society, Washington, D.C., 1977. – P. 167.
4. Atalla R.H. The Structures of Cellulose, American Chemical Society, Washington, D.C., 1987
5. Hon David N.-S., Ou Nian-Hua. Thermoplasticization of wood. 1. Benzoylation of wood // J. Polym. Sci. A, 27, v. 7. – P. 2457-2482.
6. Rowell R.M., Ellis W.D. Forest Products Service Forest Products Laboratory Research Paper, FPL, 1984. – P. 451.
7. Shiraishi N., Matsunaga T., Yokota T. J. Appl. Polym. Sci., 1979, v. 24. – P.2347.
8. Комарова Н.Г., Чемерис М.М. Определение содержания бензильных групп в бензилированной древесине и ее компонентах с помощью УФ-спектрофотометрии // Химия древесины, 1993, № 6. – С.60-61.
9. Гравитис Я.А. Теоретические и прикладные аспекты метода взрывного автогидролиза растительной биомассы // Химия древесины, 1987, № 5. – С. 3-21.

КАТАЛИЗ ГОРЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ БЕЗДЫМНЫХ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Е.В. Соколов, Е.М. Попенко, А.В. Сергиенко

Исследованы параметры термического разложения и горения, модельных топливных композиций, с высоким содержанием нитраминов, на основе трех «активных» полиуретановых горючих – связующих (ГСВ). Установлена корреляция между каталитической эффективностью добавок и природой пластификатора ГСВ. Обнаружено, что максимальный каталитический эффект наблюдается в случае топливных композиций содержащих пластификатор с наиболее отрицательным кислородным балансом.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время, в связи с возросшими требованиями по охране окружающей

среды, активно ведутся работы по замене ракетных топлив на основе перхлората аммония [1]. Это вызвано рядом причин, основ-

ная из которых, выделение хлористого водорода и других соединений хлора в продуктах сгорания таких топлив, что приводит к значительным потерям в озоновом слое [1].

Помимо этого, выделение хлористого водорода при запуске (на первой ступени крупного ракетного комплекса он выделяется в количестве 10 – 20 т), ведет к отравлению окружающей среды на многие десятки километров, и, кроме того, аналогичная проблема возникает при утилизации ракет по истечении гарантийного срока хранения [1].

Одним из путей повышения экологичности современных смесевых ракетных твердых топлив (СРТТ) является частичная или полная замена перхлората аммония на циклические нитраминаы (октоген и гексоген). При горении таких СРТТ соединения хлора в продуктах отсутствуют [2,3], а выделяющиеся оксиды азота наносят меньший вред окружающей среде.

Являясь более экологичными, нитраминсодержащие топлива, одновременно обеспечивают высокую оптическую прозрачностью продуктов сгорания [3].

Отрицательной чертой топлив, с высоким содержанием нитраминов, является повышенное значение показателя ν в законе скорости горения, в связи с чем, актуальной является проблема снижения зависимости скорости их горения от давления.

Настоящая статья посвящена исследованию снижения зависимости скорости горения от давления безметалльных модельных топливных композиций, на основе активных горючих – связующих (ГСВ), при помощи каталитических добавок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве ГСВ использовался полиуретановый (ПУ) каучук, пластифицированный нитроглицерином (НГУ), динитрат диэтиленгликолем (ДГУ), либо их смесью (НГД) (таблица 1). Образцы содержали 60 % масс. нитрамина, либо его смеси с нитрозоамином в соотношении 3:1. В работе использовался высокодисперсный октоген (ОК).

Таблица 1

Характеристики ГСВ

| ГСВ | Состав | | | Q _{v(ж)} , кДж/кг | КБ, % |
|-----|--------|---------------|-------------|-------------------------------|----------|
| | ПУ | Пластификатор | | | |
| | | НГЦ, % | ДНДЭГ, % | | |
| НГУ | 17,0 | 83,0 | – | 4966 | -27,0 |
| НГД | 17,0 | 58,0 | 25,0 | 4259 | -38,1 |
| ДГУ | 17,0 | – | 83,0 | 2617 | -63,8 |

В качестве нитрозоамина был использован 1,4,5,8-тетранитрозо-1,4,5,8-тетраазадекалин (4-НА). В качестве катализаторов разложения и горения ОК, использовались комплексы металлов с энергообогащенными лигандами: калиевая соль нитраминопропионитрила (К-НАПН) и медно-калиевая соль этилендинитрамина (Cu,K-ЭДНА). Катализаторы вводились в рецептуры в количестве 5 % сверх 100 %.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

Термическое разложение индивидуальных связующих и модельных топливных композиций на их основе исследовали на дериватографе, атмосфера - воздух, скорость нагрева – 10 °С/мин., интервал температур 25 - 700 °С. В качестве базового принят состав вида «связующее+ОК», состоящая из 40% связующего и 60% ОК. Температуры начала (t_n) и окончания (t_k) стадий и соответствующие им степени разложения (η) представлены в таблице 2.

Анализ данных, представленных в таблице 2, свидетельствует, что разложение всех связующих идет в две стадии, протекающие экзотермически. Температурные диапазоны каждой стадии для всех связующих имеют близкие значения. По всей видимости, первой стадией, в интервале температур 170-230 °С, является стадия деструкции нитроэффира, на которой распадается от 72,9 до 84,3 % навески. Затем, в интервале температур 300-400 °С, следует стадия доокисления со степенью разложения от 12,2 до 18,7 %. Вторая стадия характерна для термоокислительной деструкции полиуретана.

Разложение базовых образцов «связующее+ОК» протекает в три стадии с экзотермическим эффектом. Можно выделить стадию разложения нитроэффира (170-220°С) с потерей от 28.4 до 30.8 % массы. Затем следует участок, в интервале температур 260-290 °С, характерный для разложения чистого октогена. Степень превращения на данной стадии изменяется от 58,7 до 66,3 % в зависимости от связующего. Третьей является стадия доокисления полиуретана, где при температуре 300-450 °С разлагается 2,9 – 6,8 % массы навески.

С целью активации термического разложения октогена в состав рецептур был введен нитрозоамин – 4-НА. По мнению авторов, наличие нитрозоамина, разложение которого протекает в две стадии в диапазоне температур 200-230 °С и 460-540 °С, позволит

КАТАЛИЗ ГОРЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ БЕЗДЫМНЫХ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

ускорить начало разрыва связей N-NO₂ в октогене, за счет влияния продуктов деструкции 4-НА и образования дополнительных активных центров от более раннего разрыва связи N-N в нитрозоамине. Термическое разложение композиций «связующее+ОК+4-НА» экзотермично. Первую стадию, в интервале температур 180 - 210 °С, можно идентифицировать, как разложение нитроэфира, с уносом от 24,5-34,9 % массы. Вторая стадия, в диапазоне температур от 210 до 250°С, наиболее

точно соответствует интервалу разложения чистого 4-НА. Но, ввиду отсутствия пика разложения октогена, очевидно предположить, что смесь октогена с нитрозоамином разлагается одним пиком в диапазоне температур, характерном для разложения нитрозоамина. Этим можно объяснить увеличение t_k на 20°С, по сравнению с чистым 4-НА. Следовательно, продукты распада нитрозоамина, взаимодействуя с октогеном, вызывают его деструкцию при более низких температурах.

Таблица 2

Результаты термического разложения связующих и топлив на их основе

| Состав | 1 стадия | | | 2 стадия | | | 3 стадия | | |
|---------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | t_n , °С | t_k , °С | η , % | t_n , °С | t_k , °С | η , % | t_n , °С | t_k , °С | η , % |
| НГУ | 170 | 230 | 72,9 | 320 | 400 | 18,7 | – | – | – |
| НГД | 170 | 220 | 76,1 | 300 | 380 | 15,5 | – | – | – |
| ДГУ | 170 | 220 | 84,3 | 300 | 380 | 12,2 | – | – | – |
| ОК | 270 | 350 | 99,0 | – | – | – | – | – | – |
| НГУ+ОК | 170 | 220 | 28,4 | 260 | 290 | 61,8 | 330 | 450 | 6,8 |
| НГД+ОК | 170 | 200 | 30,8 | 260 | 280 | 66,3 | 300 | 360 | 2,9 |
| ДГУ+ОК | 180 | 220 | 30,2 | 260 | 290 | 58,7 | 330 | 350 | 3,2 |
| НГУ+ОК+4-НА | 180 | 210 | 24,5 | 210 | 250 | 55,6 | 400 | 590 | 19,9 |
| НГД+ОК+4-НА | 180 | 210 | 34,9 | 210 | 240 | 50,7 | 300 | 570 | 14,4 |
| ДГУ+ОК+4-НА | 180 | 200 | 29,8 | 200 | 240 | 57,9 | 320 | 500 | 7,9 |
| НГУ+ОК+К-НАПН | 170 | 210 | 32,0 | 240 | 290 | 59,3 | 320 | 400 | 8,3 |
| НГД+ОК+К-НАПН | 170 | 210 | 30,7 | 240 | 270 | 54,3 | 310 | 360 | 6,3 |
| ДГУ+ОК+К-НАПН | 170 | 210 | 31,1 | 240 | 270 | 65,7 | 300 | 360 | 3,2 |
| НГУ+ОК+Cu,К-ЭДНА | 160 | 200 | 34,0 | 230 | 260 | 56,0 | 320 | 500 | 10,0 |
| НГД+ОК+Cu,К-ЭДНА | 160 | 200 | 32,0 | 240 | 270 | 61,4 | 300 | 350 | 6,6 |
| ДГУ+ОК+Cu,К-ЭДНА | 160 | 200 | 30,0 | 240 | 270 | 61,0 | 300 | 340 | 6,0 |
| НГУ+ОК+4-НА+ К-НАПН | 160 | 200 | 31,0 | 210 | 240 | 44,0 | 320 | 530 | 25,0 |
| НГД+ОК+4-НА+К-НАПН | 150 | 210 | 36,8 | 210 | 240 | 47,1 | 300 | 480 | 16,1 |
| ДГУ+ОК+4-НА+К-НАПН | 160 | 210 | 35,8 | 210 | 240 | 50,9 | 320 | 400 | 11,3 |

Введение в состав композиции «связующее+ОК» добавки соли металла (как К-НАПН, так и Cu,К-ЭДНА) приводит к изменению характеристик термического разложения. Происходит смещение пика экзотермического разложения (ОК) в низкотемпературную область с началом распада нитрамина при 240 °С. Характеристики термораспада на первой и третьей стадиях не претерпевают заметных изменений. Таким образом, присутствие солей приводит к ускорению начала разложения ОК.

Одновременное присутствие в топливе нитрозоамина и соли К-НАПН смещает t_n первой стадии на 20 °С по сравнению с составами вида «база+4-НА», с увеличением степени превращения на 4-6 %. Видимо, это связано с ускорением разложения нитрозоа-

мина под действием продуктов распада катализатора. Термораспад октогена идет совместно с 4-НА в одном интервале температур.

ГОРЕНИЕ

Характеристики горения модельных топлив определялись в приборе постоянного давления (ППД) в диапазоне давлений 4,0÷12,0 МПа. Среда азот. Исследовались неотвержденные образцы. Скорость горения в зависимости от давления представлялась уравнением $U=A \cdot P^V$. Значения коэффициентов A и V для исследуемых составов приведены в таблице 3.

Параметры горения чистых связующих различны, как по показателю степени, так и по скорости горения. В ряду НГУ, НГД, ДГУ

происходит увеличение показателя V в законе скорости горения от 0,6 до 0,73, в то время, как скорость горения, на всех давлениях, в этом ряду снижается от НГУ к ДГУ.

Наличие октогена в образце привело к росту показателя степени для образцов на НГУ и НГД в 1,46 раза, в то время как показатель v для образца «ДГУ+ОК» снизился с 0,73 до 0,69. Скорость горения составов «связующее+ОК» на НГУ и НГД снизилась, в сравнении с чистым связующим при 4 МПа, а для НГУ эффект снижения скорости наблюдался и при 10 МПа.

Состав «ДГУ+ОК» показал увеличение скорости горения в 1,2 раза как в области низких, так и высоких давлений.

Введение в рецептуры нитрозоамина приводит к значительному снижению показателя степени. Так, для составов на НГУ v снижается в 1,79 раза, на НГД – в 1,67 раза, а для ДГУ – в 1,25 раза. В присутствии 4-НА скорость горения композиций на НГУ и НГД снижается, а в случае топлив с ДГУ растет, приближаясь по значению к скорости горения образца на НГД (таблица 3).

При горении составов «связующее+ОК+К-НАПН» установлено значительное снижение показателя степени для всех связок с добавлением катализатора. Максимальное

снижение V (до 0,49) достигнуто на связке ДГУ. Скорость горения образца «ДГУ+ОК+К-НАПН» превысила скорость аналогичного состава на НГД как в области высоких, так и в области низких давлений, достигнув значения 4,8 мм/с при 4 МПа и 7,6 мм/с при 10 МПа. При добавлении Cu,К-ЭДНА отмечается рост скорости горения для образцов на НГД и ДГУ по сравнению со скоростью горения чистых связующих. Добавка Cu,К-ЭДНА оказывает меньшее, чем К-НАПН, влияние на снижение показателя степени рассмотренных модельных образцов.

Оно выражается в снижении показателя V для топлив на НГУ и НГД со значений 0,88 и 0,84 до 0,75 и 0,74 соответственно, а показатель степени образца «ДГУ+ОК+Cu,К-ЭДНА» остается на уровне образца «ДГУ+ОК».

Введение в рецептуру катализатора (К-НАПН) совместно с 4-НА незначительно влияет на скорость горения. В этом случае скорость горения составов на всех связках устанавливается в диапазоне, характерном для горения образцов «связующее+ОК+4-НА» (таблица 3). Показатель степени снижается, достигая уровня 0,58 (НГУ), 0,59 (НГД) и 0,52 (ДГУ), т.е. принимает некоторое среднее значение по всем связкам.

Таблица 3

Характеристики горения связующих и модельных топливных композиций

| Состав | А, мм/с·МПа | v | U, мм/с, при P, МПа | | Δv^* , % |
|--------------------|-------------|------|---------------------|------|------------------|
| | | | 4 | 10 | |
| НГУ | 3,45 | 0,60 | 7,9 | 13,7 | – |
| НГД | 1,59 | 0,70 | 4,2 | 8,0 | – |
| ДГУ | 0,81 | 0,73 | 2,5 | 4,4 | – |
| НГУ+ОК | 1,30 | 0,88 | 4,4 | 10,0 | – |
| НГД+ОК | 1,11 | 0,84 | 3,5 | 7,6 | – |
| ДГУ+ОК | 1,10 | 0,69 | 2,9 | 5,4 | – |
| НГУ+ОК+4-НА | 2,38 | 0,49 | 4,7 | 7,3 | -44,3 |
| НГД+ОК+4-НА | 1,64 | 0,61 | 3,8 | 6,7 | -27,4 |
| ДГУ+ОК+4-НА | 1,63 | 0,55 | 3,5 | 5,8 | -29,0 |
| НГУ+ОК+К-НАПН | 2,03 | 0,68 | 5,2 | 9,7 | -22,7 |
| НГД+ОК+К-НАПН | 2,23 | 0,61 | 3,4 | 5,9 | -26,1 |
| ДГУ+ОК+К-НАПН | 2,46 | 0,49 | 4,8 | 7,6 | -29,0 |
| НГУ+ОК+Cu,К-ЭДНА | 1,95 | 0,75 | 5,5 | 10,9 | -14,8 |
| НГД+ОК+Cu,К-ЭДНА | 1,88 | 0,74 | 5,2 | 10,4 | -11,9 |
| ДГУ+ОК+Cu,К-ЭДНА | 1,39 | 0,68 | 3,6 | 6,6 | -1,45 |
| НГУ+ОК+4-НА+К-НАПН | 2,05 | 0,58 | 4,6 | 7,9 | -34,1 |
| НГД+ОК+4-НА+К-НАПН | 1,95 | 0,59 | 4,4 | 7,6 | -28,4 |
| ДГУ+ОК+4-НА+К-НАПН | 1,87 | 0,52 | 3,9 | 6,3 | -24,6 |

Примечание. * – влияние катализатора на показатель степени относительно соответствующего базового состава:

$$\Delta v = \frac{v - v_{\text{баз.}}}{v_{\text{баз.}}} \cdot 100\%$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследовано поведение модифицированных модельных композиций в присутствии трех активных ГСВ. Обнаружено, что выбор пластификатора позволяет регулировать уровень скорости горения и зависимость ее от давления для исследованных топлив.

2. Показано, что 4-НА активирует разложение октогена при более низкой температуре, а также оказывает значительное влияние на характеристики горения образцов. Добавление его в рецептуру топлива приводит к существенному снижению показателя степени в законе скорости горения (на 44 %).

3. Рассмотренные добавки являются эффективными катализаторами горения и термического разложения октогенсодержащих топлив, в присутствии активных ГСВ. Установлена корреляция между каталитической эффективностью добавок и природой пластификатора ГСВ. Максимальный каталитический эффект наблюдается в случае топливных композиций содержащих пластификатор с наиболее отрицательным кислородным балансом.

4. Комплексное применение катализатора и нитрозоамина позволяет получить модельные топливные композиции с близкими значениями показателя v для всех рассмотренных ГСВ, но с различными значениями по скорости горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лемперт Д.Б., Нечипоренко Г.Н., Долганова Г.П., Стесик Л.Н., Исследование энергетических возможностей смесевых твердых ракетных топлив с пониженной экологической опасностью // Материалы докладов IX Симпозиума по горению и взрыву. Химическая физика процессов горения и взрыва. –1996. –Т. II. – Черногловка. – С. 148-150.
2. Шу Ю., Корсунский Б.Л., Назин Г.М., Механизм термического разложения вторичных нитраминол // Успехи химии. – № 73. – 2004. С. 320 – 335.
3. Тимнат И. Ракетные двигатели на химическом топливе. Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – С. 294.
4. Ермолин Н.Е., Зарко В.Е. Моделирование горения циклических нитраминол // Физика горения и взрыва. – 1998.- № 5. – С. 3-12.