

ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЯХ С АКТИВНЫМ ГОРЮЧЕ-СВЯЗУЮЩИМ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Ю. М. Милёхин, Д. Н. Садовничий, А. А. Коптелов, Н. И. Шишов, А. К. Кузьмичёв, Е. А. Бутенко

ФГУП «Федеральный центр двойных технологий «Союз», 140090 Дзержинский, fcdt@monnet.ru

Методами газовой хроматографии, манометрии и ЭПР-спектроскопии изучено газовыделение, вызванное действием электронного и гамма-облучения на смесевые энергетические композиции и их активное горюче-связующее, состоящее из полиэфируретана, пластифицированного нитроэфиром. Показано, что при облучении такие наполнители, как перхлорат аммония и аэросил, способствуют разложению активного горюче-связующего, а циклотетраметилентетранитрамин выступает как инертный наполнитель. Обсуждаются возможные причины обнаруженных закономерностей.

Ключевые слова: энергетическая композиция, нитроэфиры, перхлорат аммония, циклотетраметилентетранитрамин, гамма-облучение, электронное облучение, радиолиз.

ВВЕДЕНИЕ

Перспективным направлением снижения экологического вреда от сжигания порохов является разработка рецептур, в которых используются активные горюче-связующие с частичной или полной заменой перхлората аммония (AP) на циклотетраметилентетранитрамин (НМХ) [1, 2]. Исследования изменений в энергетических материалах под воздействием ионизирующих излучений ведутся давно [3, 4] и до сих пор активно продолжаются, поскольку многие вопросы остаются недостаточно изученными [5, 6]. Ситуация становится еще сложнее, когда речь идет о гетерогенных энергетических системах. Как известно, введение дисперсных наполнителей является эффективным способом модификации полимерных композиций, однако в зависимости от природы наполнителя возможно не только изменение молекулярной подвижности и/или надмолекулярной структуры полимерного связующего композиции, но и непосредственное участие наполнителя в радиационно-химических процессах, в том числе и за счет передачи энергии из объема частиц наполнителя молекулам, находящимся у их поверхности [7–9]. Цель настоящей работы — изучение влияния дисперсных наполнителей различного типа на радиолиз энергетических композиций с активным горюче-связующим.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Энергетические композиции были изготовлены из полиэфируретана с двойными углерод-углеродными связями и смеси нитроэфиров — динитрата диэтиленгликоля и динитрата триэтиленгликоля. Соотношение полимер/пластификатор составляло 1 : 6.4. Энергетические композиции наполняли аэросилом марки А-380 с массовым содержанием 6.8 %, либо НМХ (70 %), либо смесью НМХ и AP (в сумме 70 %). В качестве отвердителя применяли динитрилоксиды алкилбензола, что позволяло проводить отверждение при достаточно низкой температуре (≈ 313 К).

Далее по статье используются сокращенные обозначения: S1 — активное горюче-связующее без наполнителя, S2 — композиция, наполненная аэросилом, S3 — наполненная НМХ, S4 — смесь НМХ и AP. Для того чтобы предотвратить возможное влияние термического разложения, исследуемые композиции были стабилизированы дифениламином, массовое содержание которого составляло ≈ 2 % [10]. Как известно, дифениламин может эффективно взаимодействовать с радикалом NO_2 — основным начальным продуктом термического разложения нитроэфиров. Кроме того, благодаря образованию дифениламинного радикала, который способен связывать малореакционноспособный газообразный продукт NO , становится возмож-

ной дополнительная стабилизация энергетической композиции [10].

Измерение газовыделения проводилось в манометре Бурдона непосредственно в процессе воздействия и в течение ≈ 10 мин после прекращения облучения электронами с энергией 5 МэВ при средней мощности поглощенной дозы $\approx 3 \cdot 10^3$ Гр/с. Для дистанционных измерений использовался «ложечковый» манометр Бурдона. Схема эксперимента представлена на рис. 1. Суть метода заключается в том, что при выделении из образца газов изменяется положение тонкостенной стеклянной ложечки, что сопровождается движением присоединенного к ней металлического диска. При движении диска в магнитном поле катушки индуктивности появляется разность потенциалов на входе в регистрирующую цепь. Постоянную температуру в катушке индуктивности поддерживали с помощью водяного холодильника. Для повышения чувствительности перед проведением измерений свободный объем вакуумировали через соединительные краны, которые также использовали для калибровки системы. Навеска образца составляла ≈ 1 г, свободный объем измерительной ячейки ≈ 12 см³. Измерительную и регистрирующую системы защищали от облу-

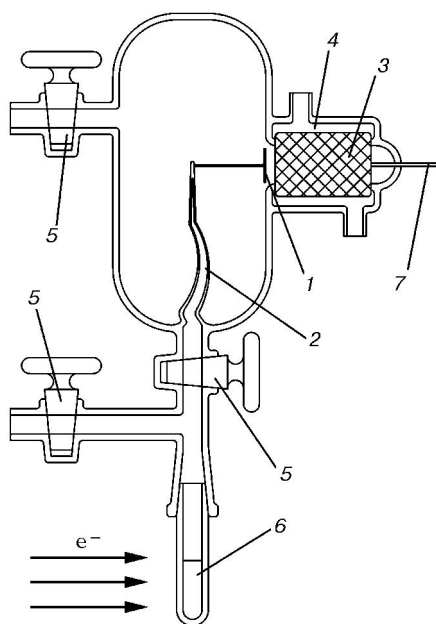


Рис. 1. Схема эксперимента:

1 — металлический диск, 2 — стеклянная ложечка, 3 — катушка индуктивности, 4 — водяной холодильник, 5 — соединительные краны, 6 — образец, 7 — регистрирующая цепь

чения специальными экранами так, что непосредственному облучению подвергалась только та часть измерительной ячейки, в которой размещался образец (поз. 6 на рис. 1).

Анализ состава газообразных продуктов радиолиза проводили ампульно-хроматографическим методом в потоке гелия. Для этого навеску массой 0.4 г в вакуумированных ампулах (остаточное давление $\approx 10^{-2}$ мм рт. ст.) облучали гамма-квантами изотопа ⁶⁰Со при мощности дозы 0.4 Гр/с. Время хранения образцов от момента окончания облучения до начала измерений не превышало 24 ч. Температура при облучении и испытаниях 298 К. Точность абсолютных измерений концентрации ± 20 %, относительных — ± 5 %.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) записывали на радиоспектрометре «Рубин» (частота поля 9.4 ГГц) при температуре жидкого азота и при комнатной температуре. В качестве стандарта использовали образцы оксида магния с примесями Mn²⁺, а эталоном служил корундовый стержень, откалиброванный по монокристаллам CuCl.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

На рис. 2 представлено изменение давления газообразных продуктов радиолиза композиции S1 в процессе электронного облучения и непосредственно после его прекращения. Кинетические кривые нормированы на значение давления в системе после достижения стационарного состояния (p_{st}). Видно, что измене-

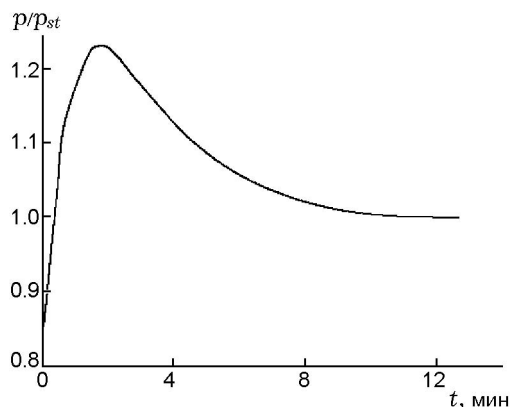


Рис. 2. Изменение относительного давления газообразных продуктов радиолиза, выделяющихся из образца S1 в процессе и после прекращения электронного облучения дозой $D = 50$ кГр ($T = 298$ К)

ние давления носит экстремальный характер, причем максимум достигается через $1 \div 2$ мин после прекращения облучения; положение максимума зависит от мощности дозы и линейного размера образца. Формирование максимума на кривой давления может быть связано либо с остыванием в измерительной системе образующихся газов, либо с взаимодействием некоторых газов с компонентами композиции. Способность выделяющихся при облучении газов изменять свой состав в последующих вторичных реакциях хорошо известна [11]. При дозе 50 кГр локальное возрастание температуры в системе не превышает ≈ 35 К. В ходе установления теплового равновесия измерительной ячейки манометра Бурдона температура газов (и соответственно их давление) уменьшается. Простые оценки показывают, что относительное снижение давления за счет уменьшения температуры не может превысить 11 %, в то время как его наблюдаемое снижение составляет ≈ 25 %. Поэтому можно говорить, что состав газообразных продуктов радиолитического разложения способен медленно изменяться со временем, однако этот эффект находится на уровне $10 \div 15$ % от суммарного газовыделения.

На рис. 3 представлены спектры ЭПР образцов S1, гамма-облученных при температуре 77 К и низкой мощности СВЧ, исключая насыщение сигнала. В спектре отчетливо виден триплет с расщеплением $\approx 6 \div 7$ мТл, характерный для радикалов NO_2 (кривая 1), что подтверждается его полным исчезновением при повышении температуры до комнат-

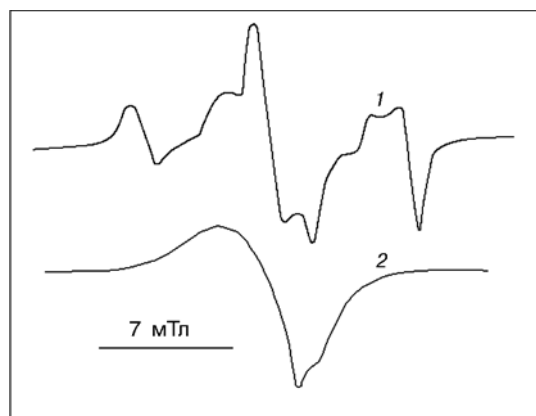


Рис. 3. Спектры ЭПР композиции S1, полученные сразу после облучения при $T = 77$ К (1) и после выдержки при комнатной температуре в течение 2 мин (2)

ной (кривая 2). Аналогичные спектры получены при радиолитическом разложении НМХ [12], гексогена [13] или адсорбции NO_2 на поверхность цеолита [14]. При температуре 77 К и дозе облучения $\lesssim 30$ кГр накопление парамагнитных частиц в S1 происходит в линейном режиме. Это позволяет по наклону кривой найти их радиационно-химический выход (G), рассчитываемый на 100 эВ поглощенной энергии, который составил $G = 2.7 \pm 0.3$ спин/100 эВ. Далее проявляется тенденция к достижению предельной концентрации $\approx 6 \cdot 10^{18}$ спин/г. Отметим, что при низкотемпературном радиолитическом разложении НМХ выход образующихся радикалов NO_2 составляет $G < 1$ спин/100 эВ [15].

В стационарном состоянии характер кинетических кривых изменения концентрации газообразных продуктов радиолитического разложения наполненных композиций приблизительно одинаков (рис. 4). С увеличением поглощенной дозы наблюдается практически линейное возрастание концентраций H_2 , CO и CO_2 , в то время как концентрации N_2O и NO увеличиваются нелинейно. Значения радиационно-химических выходов приведены в таблице. Образование N_2 становится заметным при поглощенных дозах более 25 кГр. При меньших дозах надежно регистрировать N_2 не удалось вследствие его выделения при дегазации образцов, не связанной с облучением.

Все исследованные системы характеризуются изменением при облучении соотношения образующихся концентраций CO и CO_2 , кото-

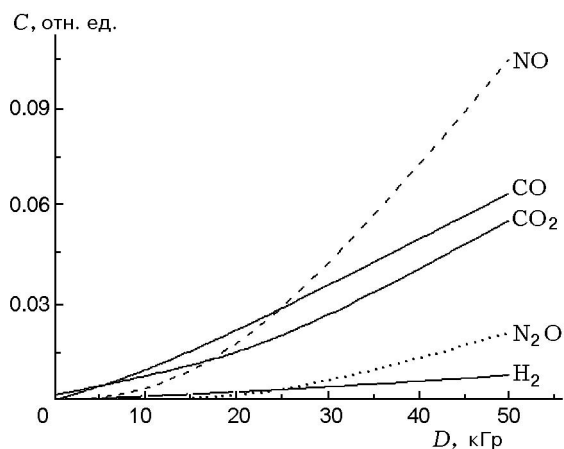


Рис. 4. Типичные зависимости изменения концентрации H_2 , N_2O , CO_2 , CO и NO от поглощенной дозы при гамма-облучении энергетических композиций

Радиационно-химический выход некоторых газообразных продуктов радиолита после гамма-облучения

Композиция	G , молекул/100 эВ			
	H_2	CO	CO_2	N_2^*
S1	0.11	0.2	0.13	0.35
S2	0.06 (0.064)	0.51 (0.54)	0.43 (0.46)	0.63 (0.67)
S3	0.041 (0.14)	0.063 (0.21)	0.06 (0.2)	0.13 (0.43)
S4	0.032 (0.11)	0.13 (0.43)	0.12 (0.4)	0.32 (1.1)

Примечание. *Значения приведены для интервала доз $25 < D < 50$ кГр. В скобках приведены радиационно-химические выходы в расчете на разложение только активного горюче-связующего композиции.

рое в S1 составляет 1.8 : 1, а в наполненных композициях $\approx 1 : 1$.

Имеются и существенные особенности. Так, выход H_2 в композиции S2 почти в два раза ниже, чем в S1, S3 и S4. Кроме того, при облучении S2 с увеличением дозы концентрация образующегося N_2O резко возрастает по от-

ношению к ненаполненной композиции S1, тогда как в остальных композициях снижается (рис. 5, а); концентрация NO всегда возрастает (рис. 5, б). Поэтому ведущие стадии процесса разложения, вызванного облучением, в исследуемых композициях, очевидно, различны.

Рассмотрим возможное влияние продуктов радиолита наполнителя на дальнейшие превращения в энергетических композициях. Как видно из таблицы, соотношения концентраций CO и CO_2 , образующихся при облучении наполненных композиций S2–S4 близки; тип наполнителя изменяет только абсолютную величину выхода CO и CO_2 . В работе [16] было показано, что при радиолите полиэфируретана образуются только CO_2 , CO и H_2 с радиационно-химическими выходами соответственно 1.0, 0.14 и 0.18 молекул на 100 эВ поглощенной энергии; основной начальный продукт радиолита активного полимерного связующего — NO_2 — выделяется из нитроэфирного пластификатора. Как показано в работе [17], при взаимодействии NO_2 с уретановыми группами полимерных макромолекул при комнатной температуре образуется CO_2 . Однако при облучении композиции S1 этот эффект не проявляется: концентрация выделяющегося CO_2 практически совпадает с ее значением, рассчитанным исходя из массовой доли полиэфируретана в связующем.

Надежно установлено, что некоторые продукты разложения НМХ способны ускорять его термический распад [18], а NO_2 , выделяющийся на ранних стадиях радиолита, может вызывать разложение компонентов активного горюче-связующего [19]. Среди газообразных продуктов радиолита циклических нитраминол обнаружены N_2 , N_2O , NO , CO , CO_2 , H_2CO и H_2 (близкие результаты получены при фотолите [20]). Однако по данным L. Avrami и со-

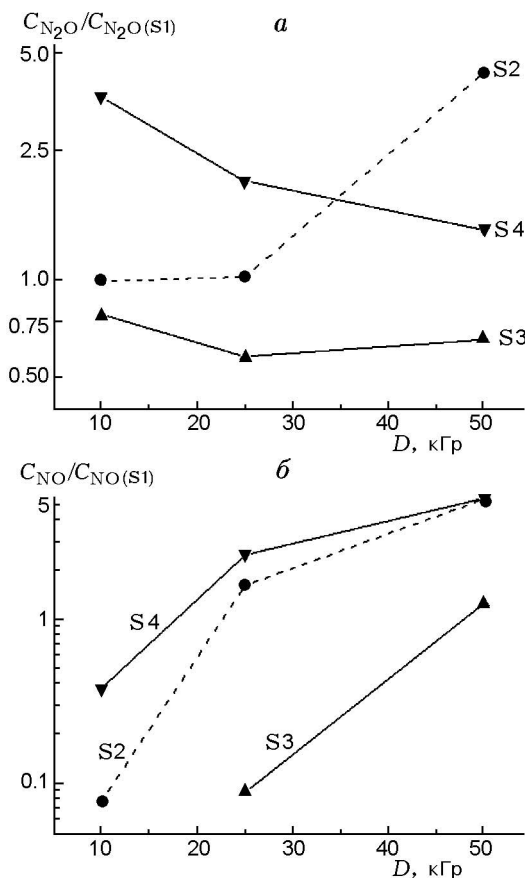


Рис. 5. Зависимость относительных концентраций N_2O (а) и NO (б), выделяющихся из активного горюче-связующего наполненных композиций S2–S4, от поглощенной дозы

авторов даже при дозе $\approx 10^6$ Гр радиационно-химический выход газов в НМХ не превышает 0.37 молекул/100 эВ, а при дозах ниже 10^5 Гр изменение массы образцов вообще не регистрируется [4]. Как видно из таблицы, в S3 радиационно-химический выход газов заметно ниже, чем в S1. Расчетные выходы каждого из газов в S3, приходящиеся на массовую долю связующего (приведены в таблице в скобках), близки к соответствующим значениям для S1. Образование N_2O при облучении S3 во всем исследованном диапазоне доз происходит менее эффективно (рис. 5, а, кривая S3), а концентрация NO достигает одинакового с S1 значения только при $D = 50$ кГр (рис. 5, б, кривая S3). Таким образом, при дозах, не превышающих 50 кГр, дополнительного разложения активного горюче-связующего, наполненного НМХ, не происходит.

Небольшая замена ($\approx 8\%$ по массе) части НМХ на АР заметно увеличивает образование газообразных продуктов радиолита. Как известно, радиационно-химический выход разложения чистого АР составляет ≈ 4 молекулы на 100 эВ, при этом образуются O_2 , HCl, N_2O , NO и H_2O , а также устойчивые при комнатной температуре радикалы NH_3^+ , ClO_3 [21, 22]. Поэтому возрастание концентрации NO и N_2O в S4 по сравнению с ненаполненной системой S1 по мере возрастания дозы вполне понятно.

Наибольшее количество газообразных продуктов радиолита наблюдается при облучении композиции S2, наполненной аэросилом. Известно, что основными центрами адсорбции большинства органических соединений на поверхности аэросила являются гидроксильные группы, а радиационно-химический выход парамагнитных центров весьма мал (< 0.1) [7, 9]. Очень большая удельная поверхность аэросила (> 150 м²/г) создает условия для эффективного взаимодействия с компонентами полимерного связующего и торможения молекулярных движений в нем, что проявляется в значительно более высокой величине (в ≈ 3 раза) модуля упругости S2 по сравнению с ненаполненной композицией S1. В S3 и S4 удельная поверхность наполнителей много ниже (≈ 0.04 м²/г) и рост модуля упругости по отношению к S1 заметно слабее (в ≈ 1.5 раза). Отметим, что повышение жесткости полимерного связующего может затруднить диффузию первичных продуктов разложения из зоны реакции и соответственно изменить

соотношение скоростей прямых и обратных реакций (известно, например, что реакция NO_2 с нитроэфирами обратима [23]) и концентраций образующихся конечных продуктов радиолита.

В литературе повышение выхода полимеризации или разложения при облучении полимерных композиций, наполненных аэросилом, часто связывают с передачей энергии из объема наполнителя к молекулам, находящимся вблизи его поверхностных слоев. В композиции S2 различие выходов газообразных продуктов радиолита достаточно слабо зависит от того, проведен расчет на всю композицию или только на электронную долю, занимаемую активным горюче-связующим. Поэтому в S2 трудно различить эффекты, связанные с передачей энергии от наполнителя к активному горюче-связующему или с возможным изменением реакционной способности молекул активного горюче-связующего у поверхности аэросила. Для композиции S4, где удельная поверхность АР мала, по всей видимости, ведущим следует признать другой фактор — взаимное влияние продуктов радиолита АР и активного горюче-связующего на скорость их дальнейшего разложения.

ВЫВОДЫ

При облучении энергетических композиций на основе активного горюче-связующего из полиэфируретана, пластифицированного смесью нитроэфиров, такие наполнители, как перхлорат аммония и аэросил, способствуют более интенсивному газовыделению, в то время как НМХ можно считать практически инертной добавкой. Однако механизм влияния АР и аэросила на радиолит композиций различен. В случае АР наиболее вероятной причиной увеличения выхода газов (по сравнению с газовыделением в «чистом» связующем) является протекание реакций продуктов радиолита со связующим и ускорение разложения под действием этих продуктов самого АР. В случае аэросила относительное увеличение газовыделения при облучении, по-видимому, в значительной степени определяется снижением молекулярной подвижности в активном горюче-связующем, что приводит к затруднению диффузии первичных реакционноспособных молекул (например, NO_2) и изменению соотношения скоростей образования конечных продуктов радиолита. Более детальное рассмотрение

процессов радиолитиза в столь сложных наполненных системах в настоящее время не представляется возможным.

В заключение авторы выражают искреннюю признательность за содействие в работе **Н. А. Суровцеву**, Е. Я. Юницкой, А. Б. Андрееву, Т. А. Бестужевой, Л. А. Улановой и С. А. Малинину.

ЛИТЕРАТУРА

1. Милехин Ю. М., Ларионов Б. И., Парфенов Н. Н., Бурский Г. В., Меркулов В. М., Кузнецов В. В. Техничко-экономические исследования по разработке твердых ракетных топлив пониженной стоимости и повышенной экологической безопасности для маршевых двигательных установок и твердотопливных ускорителей ракетно-космических комплексов // Изв. Рос. академии ракетных и артиллерийских наук. 2004. Вып. 2 (39). С. 82–87.
2. Охрименко Э. Ф. Актуальные проблемы создания твердых топлив будущих тактических систем // Вооружение. Политика. Конверсия. 2004. № 3. С. 33–37.
3. Болт Р., Кэрролл Дж. Действие радиации на органические материалы. М.: Атомиздат, 1965.
4. *Encyclopedia of explosives and related items* / S. M. Kaye (Ed.). 1980. PATR 2700. V. 9. P. R5–R76.
5. Jahan M. S., Thomas D. E., King M. C., Cooke D. W., Bennett B. L., Orler E. B., Wroblewski D. A. Electron spin resonance study of oxidation in X-irradiated poly(ester urethane) containing nitroplasticizer // Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res. B. 2001. V. 185, N 1–4. P. 351–354.
6. Болдырев В. В. Реакционная способность твердых веществ (на примере реакций термического разложения). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997.
7. Брук М. А., Павлов С. А. Полимеризация на поверхности твердых тел. М.: Химия, 1990.
8. Гордиленко В. П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев: Наук. думка, 1986.
9. Котов А. Г., Громов В. В. Радиационная химия и физика гетерогенных систем. М.: Энергоатомиздат, 1988.
10. Lussier L. S., Gagnon H., Bohn M. A. On the chemical reactions of difenilamine and its derivatives with nitrogen dioxide at normal storage temperature conditions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2000. V. 25. P. 117–125.
11. Искаков Л. И. Радиационное газовыделение полимерных материалов // Обзори. инф. Сер. «Радиационная стойкость органических материалов». М.: НИИТЭХИМ, 1979.
12. Miles M. H., DeVries K. L., Britt A. D., Moniz W. B. Generation of free radicals in RDX and HMX compositions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1982. V. 7. P. 100–106.
13. Stals J., Buchanan A. S., Barraclough C. G. Chemistry of aliphatic unconjugated nitramines. Pt 5. Primary photochemical processes in polycrystalline RDX // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67, N 582. Pt 6. P. 1749–1755.
14. Shiotani M., Freed J. H. ESR studies of NO₂ adsorbed on surfaces. Analysis of motional dynamics // J. Phys. Chem. 1981. V. 85, N 25. P. 3873–3883.
15. Рябых С. М. Возбуждение взрыва инициирующих взрывчатых веществ излучением // Актуальные проблемы фото- и радиационной физико-химии твердых кристаллических неорганических веществ (научные обзоры) / Кемеровский гос. ун-т. Кемерово: Кузбассвузиздат, 2004. С. 54–123.
16. Милехин Ю. М., Садовничий Д. Н., Мухачев С. В., Коптелов А. А., Бестужева Т. А., Бутенко Е. А., Кузьмичев А. К. Радиолитиз полиэфируретанового каучука // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань: Казанский хим.-технол. ун-т. 2003. Т. 3. С. 370.
17. Парийский Г. Б., Гапонов И. С., Давыдов Е. Я. Взаимодействие оксидов азота с полимерами // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 11. С. 1071–1086.
18. Шу Ю., Корсунский Б. Л., Назин Г. М. Механизм термического разложения вторичных нитраминонов // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 3. С. 320–335.
19. Смирнов Л. П. Химическая физика разложения энергетических материалов. Проблемы и перспективы // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 11. С. 1210–1232.
20. Stals J., Buchanan A. S., Barraclough C. G. Chemistry of aliphatic unconjugated nitramines. Pt 6. Solid state photolysis of RDX // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67, N 582. Pt 6. P. 1756–1767.
21. Захаров Ю. А., Невоструев В. А. Радиолитиз твердых неорганических солей с кислородсодержащими анионами // Успехи химии. 1968. Т. 37, вып. 1. С. 143–166.
22. Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М.: Мир, 1970.
23. Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.

Поступила в редакцию 8/XI 2007 г.