

## КИНЕТИКА ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ТЕПЛОМ ФОРСИРОВАННОМ СТАРЕНИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЗОЛОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО

С.А. Зяблицкий<sup>1</sup>, Б.В. Певченко<sup>2</sup>, Г.С. Игонин<sup>2</sup>, Н.Ф. Панченко<sup>1</sup>, Н.А. Алексеева<sup>1</sup>, М.Б. Кузовкина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН (ИПХЭТ СО РАН)

<sup>2</sup>ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай» (ОАО «ФНПЦ «Алтай»)

*Исследована термическая стабильность энергетических конденсированных систем (ЭКС) на основе азолового связующего при различных температурах методом ампульно-хроматографического анализа. Определена энергия активации для расчета скорости газовой выделенной в процессе хранения и эксплуатации ЭКС.*

*Ключевые слова: термическая стойкость, энергия активации, ампульно-хроматографическая методика.*

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в нашей стране и за рубежом ведутся интенсивные работы по поиску все более и более эффективных наполненных энергетических систем на основе активных связующих. В данной статье рассматривается энергетическая конденсированная система (ЭКС) на основе азолового связующего, отличающаяся от других своей повышенной плотностью, широким диапазоном эксплуатации, низкой чувствительностью и термической стабильностью. Для ЭКС основным из требований является термическая и физико-химическая стабильность [1,2], т.е. сохранение свойств в процессе хранения и эксплуатации.

В процессе хранения в ЭКС образуются газы, способные создавать избыточное давление в материале, что может приводить к нарушениям физико-химических характеристик, прежде всего, механических, при эксплуатации. Для оценки и предсказания изменений характеристик материалов в процессе хранения обычно используют метод теплового форсированного старения (ТФС), позволяющий сэкономить время и значительно снизить себестоимость эксперимента. При исследовании термической стабильности используются различные методики [3-5] одной

из них является ампульно-хроматографическая методика (АХМ), позволяющая исследовать стабильность ЭКС при повышенных температурах. Кроме того, результаты исследования термической стойкости является критерием химической совместности компонентов этой сложной высоконаполненной системы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика ампульно-хроматографического анализа заключается в следующем: образец помещается в стеклянную ампулу, из которой откачивается воздух до остаточного давления ~ 0,1 мм ст. ст. и герметично запаивается. ТФС проводят при температурах 50–80°C. После проведения ТФС на газовом хроматографе «Кристалл-2000М» исследуют количественный и качественный состав газов, выделяющихся из образца при термостатировании. В качестве детектора используется детектор по теплопроводности (ДТП), газонеситель – гелий (расход 30 мл/мин), колонки наполнялись цеолитом СаА и Poropak Q с длиной колонок 1 и 4 метра соответственно, температура колонок 30°C.

# КИНЕТИКА ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ТЕПЛОМ ФОРСИРОВАННОМ СТАРЕНИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЗОЛОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной статье, при использовании метода АХМ, исследовали уровень газовой выделенности при различных температурах. Кинетические параметры термораспада ЭКС определяли по уравнению Аррениуса:

$$W = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где  $W$  – скорость газовой выделенности,  $\text{Н}\cdot\text{см}^3/\text{г}\cdot\text{час}$ ,  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $\text{Н}\cdot\text{см}^3/\text{г}\cdot\text{час}$ ;  $E$  – энергия активации,  $\text{ккал}/\text{моль}$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\text{ккал}/\text{К}\cdot\text{моль}$ ;  $T$  – абсолютная температура,  $\text{К}$ .

В таблице 1 и на рисунке 1 представлен уровень газовой выделенности из ЭКС после ТФС

при температурах 50-80°C, а также их газовый состав.

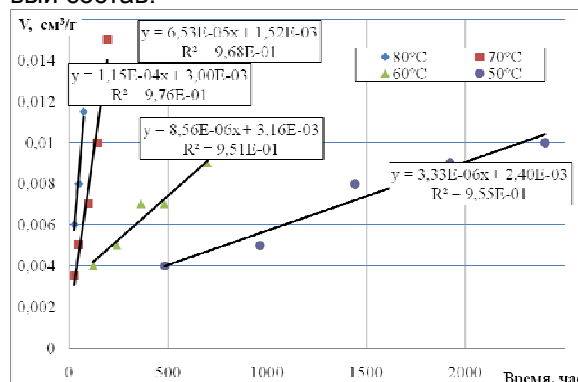


Рисунок 1. Кинетические кривые уровня газовой выделенности при различных температурах теплового форсированного старения

Таблица 1

Значения объема газовой выделенности и его газовый состав, определяемого по методике АХМ, в крайних точках после ТФС при различных температурах

Режим ТФС	Объем газовой выделенности, $\text{см}^3/\text{г}$	$\text{NO}$ , %	$\text{N}_2$ , %	$\text{CO}_2$ , %	$\text{N}_2\text{O}$ , %
50°C- 100 суток	0,01	-	31,1	66	2,9
60°C- 30 суток	0,009	-	39,7	56,8	3,5
70°C- 9 суток	0,013	-	39,2	56,9	3,9
80°C- 3 суток	0,012	-	37,5	59,2	3,3

Таблица 2

Кинетические параметры термораспада ЭКС в уравнении Аррениуса

Энергия активации $E$ , $\text{ккал}/\text{моль}$	Экспоненциальный множитель $A$ , $\text{Н}\cdot\text{см}^3/\text{г}\cdot\text{час}$
28,7	$8,05 \cdot 10^{13}$

Как видно уровень газовой выделенности из ЭКС после ТФС при температуре 80°C в течение 72 часа (наиболее жесткие условия) составляет не более 0,012  $\text{см}^3/\text{г}$ , в газовой фазе присутствует в основном азот и двуокись углерода, что говорит об удовлетворительной стабильности системы. Из зависимости скорости газовой выделенности от обратной температуры находим энергию активации термораспада и предэкспоненциальный множитель, представленный на рисунке 2 и таблице 2.

Сравнивая полученные данные состава на основе азолового связующего со штатными ЭКС, можно сказать, что энергия активации находится на одном уровне. Используя полученные значения, можно рассчитать скорость газовой выделенности в процессе хранения и эксплуатации ЭКС.

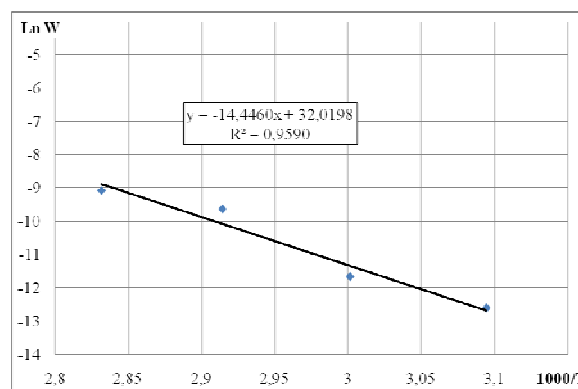


Рисунок 2. Зависимость скорости газовой выделенности от температуры

Так прогноз скорости газовой выделенности для средней температуры хранения 20°C составит  $W = 3,17 \cdot 10^{-8} \text{ Н}\cdot\text{см}^3/\text{г}\cdot\text{час}$ , притом объем газовой выделенности при скорости газовой выделенности  $3,17 \cdot 10^{-8} \text{ Н}\cdot\text{см}^3/\text{г}\cdot\text{час}$  за время хранения 25 лет составит  $V = 0,007 \text{ см}^3/\text{г}$ . Прогнозируемый по-

казатель термической стойкости для рассматриваемой ЭКС на основе азолового связующего с высокой вероятностью показывает возможность применения в перспективных изделиях данной ЭКС. Однако для более объективного заключения о возможности длительного хранения и эксплуатации ЭКС необходимо учитывать и другие характеристики, такие как физико-химические, механические и баллистические свойства, изменяющиеся в процессе хранения и эксплуатации.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Исследована кинетика газовыделения ЭКС на основе азолового связующего при различных температурах ТФС.

2 Получены кинетические параметры термораспада в ЭКС для расчета скорости газовыделения, из которых следует заключение о возможности длительного хранения и

эксплуатации данной ЭКС на основе азолового связующего.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зяблицкий С.А., Игонин Г.С., Вдовина Н.П. // Материалы II-ой Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Полимеры, композиционные материалы и наполнители для них». – Бийск, 2008. – С. 66-70.
2. Зяблицкий С.А., Певченко Б.В., Игонин Г.С., Старикова А.В., Вдовина Н.П. // Материалов докладов Всероссийской научно-технической и методической конференции «Современные проблемы технической химии». – Казань, 2009. – С. 5-8.
3. Volk F, Bohn A, Wunsch G. // Propellant, Explosive, Pyrotechnics. – 1987. – Vol. 12, №3. – P. 81-87
4. Bohn A, Volk F. // Propellant, Explosive, Pyrotechnics. – 1992. – Vol. 17, №4. – P. 171-178
5. Bohn A // Propellant, Explosive, Pyrotechnics. – 1994. – Vol. 19, №5. – P. 266-269.

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ – БРИЗАНТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Ю.В. Передерин, Н.И. Попок

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН

*Проведен анализ свойств ряда бризантных взрывчатых веществ с помощью линейно-регрессионного анализа и нейронных сетей с созданием прогностической математической модели, способной к аппроксимации изучаемых свойств.*

*Ключевые слова: математическое моделирование, нейронные сети, высокоэнергетические составы, взрывчатые вещества, прогнозирование свойств.*

### ВВЕДЕНИЕ

Моделирование свойств вновь получаемых бризантных взрывчатых веществ является важной частью синтеза таких соединений в связи с повышенной их опасностью.

Для решения поставленной задачи был использован нейросетевой механизм аппроксимации [1–6], позволяющий учитывать при создании математической модели до 256 факторов, влияющих на конечное значение прогнозируемого параметра. Алгоритм не отличается от предыдущих случаев моделирования и заключается в следующем: создается электронная база данных по свойствам и параметрам различных веществ, которые положительно оказывают влияние на значе-

ние прогнозируемого параметра. Далее нейронная сеть обучается на созданной базе данных, т.е. практически учится аппроксимировать конечное значение прогнозируемого параметра по исходным значениям входящих переменных, при этом исходная база делится на две части: выборка для обучения и выборка для проверки качества аппроксимации. Качество обучения определяется средней ошибкой аппроксимации для проверочной выборки и графически представляется в виде диаграммы рассеяния. После создания математической модели используется процедура «что–если», т.е. отсутствие уравнения математической модели компенсируется возможностью практически мгновенного расчета прогнозируемого параметра после ввода всех значений входящих параметров для веществ-