**Баллиститное твердое ракетное топливо (БТРТ)**

**Нитроцеллюлоза**

Нитроцеллюлоза является сложным эфиром, состоящим из углеводородной структуры со связями –O–NO2 как фрагментов окислителя. В общем, НЦ получается из целлюлозы [C6H7O2(OH)3]n хлопка или древесины, которая нитруется (обрабатывается тройной смесью «HNO3-H2SO4-H2O» - процесс *этерификации[[1]](#footnote-1)*) с использованием азотной кислоты HNO3 для ввода групп –O–NO2 в структуру.

Применительно к одному звену полимера при его полной нитрации должна иметь место реакция:



Однако вода как продукт реакции, скапливаясь в капиллярах Ц, тормозит процесс, и полная нитрация целлюлозы не достигается. С учетом данного обстоятельства реакцию можно представить так:



При нитрации ОН-группы, содержащиеся в целлюлозе, замещаются на –O–NO2, и степень нитрации определяет уровень энергии за счет образования высокотемпературных продуктов сгорания. Максимальное содержание азота в НЦ составляет 14,14 %. Плотность энергии НЦ изменяется в зависимости от степени нитрации Ц. Содержание азота в НЦ, используемой в качестве ингредиента в составах топлив и взрывчатых веществ, колеблется от 13,3 до 11 %.

Условная формула НЦ представляется как C6H10-*x*O5+2*x*N*x*.

По внешнему виду НЦ – белая рыхлая аморфная масса с волокнистой структурой, весьма гигроскопичная. При умеренной степени нитрации (N = 10-12,5 %) она хорошо растворяется в кетонах, сложных эфирах, в частности в нитратах глицерина, этиленгликоля; под действием щелочей подвергается омылению, распаду. При нагреве НЦ не проявляет термопластических свойств, не плавится, при Т > 450 K возможно самовоспламенение.

Под действием тепла, солнечного света происходит медленное разложение НЦ с отделением групп NO2, которые в присутствии влаги образуют азотную и азотистую кислоты, способствующие гидролитическому распаду НЦ (можно замедлить с помощью стабилизаторов химической стойкости).

Плотность НЦ, при нулевой пористости, выражается следующим образом ρ = 1648 + 5,3(N - 10), кг/м3.

Стандартная энтальпия образования НЦ в зависимости от степени нитрации выражается следующим образом Δ*Hf*,298 = 252,4N – 5830 кДж/кг.

НЦ составляет механическую основу топлива, а вместе с растворителем-пластификатором – его энергетическую основу.

**Пластификаторы**

***Нитроглицерин (НГЦ)***

По химическому строению НГЦ представляет собой сложный эфир трехатомного спирта глицерина и азотной кислоты, химическая формула продукта C3H5(ONO2)3.

По внешнему виду НГЦ представляет собой маслянистую жидкость желтоватого цвета со слабым эфирным запахом и следующими характеристиками: ρ = 1600 кг/м3, Δ*Hf*,298 = -1630 кДж/кг.

При нагреве НГЦ разлагается; первой стадией разложения является характерная для нитроэфиров медленная реакция 1-го порядка с отделением групп NO2, а затем процесс самоускоряется, как и в случае НЦ. Здесь также важна тормозящая роль вводимых в топливо стабилизаторов химической стойкости.

НГЦ – весьма взрывоопасен; инициирование взрыва может происходить под действием теплового импульса, трения, удара. В связи с этим в производстве с применением НГЦ принимаются специальные меры безопасности. В составе топлива взрывоопасность НГЦ значительно снижается.

Наличие в НГЦ избыточного кислорода способствует более полному сгоранию НЦ в составе топлива. Таким образом, роль НГЦ в топливе можно охарактеризовать двумя положениями:

1. он является пластификатором НЦ;
2. с увеличением его содержания растет теплотворная способность и удельный импульс топлива.

***Этиленгликоль***

Простейший из гликолей, находится в одном гомологическом ряду с глицерином и этиловым спиртом. Представляет собой жидкость, является промежуточным по свойствам между глицерином и этиловым спиртом. Имеет горьковато-сладкий вкус, не ядовит, гигроскопичен и смешивается с водой и спиртом во всех отношениях.

Условная формула: C2H6O2. Характеристики: ρ = 1117,6 кг/м3.

***Диэтиленгликоль (ДЭГ)***

Симметричный дигидрооксидиэтиловый эфир – получают дегидратацией гликоля или соединением окиси этилена с этиленгликолем.

Условная формула: C4H10O3. Характеристики: ρ = 1121,2 кг/м3.

***Нитрогликоль***

Нитрогликоль C2H4(ONO2)2 – это азотнокислотный эфир двухатомного спирта, этиленгликоля. В нормальных условиях представляет собой бесцветную прозрачную жидкость. Нитрогликоль во много раз более летуч, чем НГЦ, хорошо растворяется в органических растворителях, отличный пластификатор НЦ. При нагреве разлагается по тому же механизму, что и другие нитроэфиры.

Характеристики: ρ = 1500 кг/м3, Δ*Hf*,298 = -1636 кДж/кг.

Топливо на основе нитрогликоля имеет примерно такие же энергетические показатели, что и на основе НГЦ, при одинаковом их содержании, так как несмотря на большую собственную теплотворность, нитрогликоль не вносит в топливо избыточного кислорода, который (как в случае с НГЦ) способствовал бы дожиганию НЦ.

Важно, что нитрогликоль позволяет получать топлива со скоростью горения почти в двое меньшей, при прочих равных условиях, чем при использовании НГЦ.

Использование нитрогликоля в качестве компонента нитроцеллюлозного топлива затруднено из-за сравнительно высокой летучести и соответствующего ухудшения характеристик топлива. Однако это не исключает возможности применения нитрогликоля в сочетании с другими растворителями НЦ.

***Динитродиэтиленгликоль (ДНДЭГ)***

По физическим свойствам представляет собой прозрачную жидкость или светло-желтого цвета почти без запаха. Хорошо растворим в НГЦ, эфире, ацетоне, метаноле, хлороформе и др. Не растворим или плохо растворим в этиловом спирте, сероуглероде.

ДНДЭГ имеет меньшую чувствительность, чем НГЦ и нитрогликоль к тепловым и механическим воздействиям, токсичен.

Используется в качестве пластификатора в некоторых составах БТРТ.

Условная формула: C4H8N2O7. Характеристики: ρ = 1380 кг/м3, Δ*Hf*,298 = ‑2210 кДж/кг.

**Дополнительные пластификаторы**

***Динитротолуол (ДНТ)***

ДНТ применяется в качестве дополнительного пластификатора в составах БТРТ для снижения температуры горения.

ДНТ растворяется в бензоле, сероуглероде, спирте, растворимость в воде мала. Имеет невысокую чувствительность к ударной волне и как ВВ не используется. Широко применяется в производстве полиуретана и тротила.

Условная формула: C7H6(NO2)2. Характеристики: ρ = 1280 кг/м3.

***Дибутилфталат (ДБФ)***

ДБФ, как и другие эфиры ортофталевой кислоты (диметилфталат, диоктилфталат), является хорошим пластификатором коллоксилина.

Условная формула: C16H22O4. Характеристики: ρ = 1050 кг/м3, Δ*Hf*,298 = ‑3030 кДж/кг.

***Триацетин***

Условная формула: C9H14O6. Характеристики: ρ = 1150 кг/м3, Δ*Hf*,298 = ‑5610 кДж/кг.

**Стабилизаторы химической стойкости**

Суть стабилизации заключается в удалении из готового продукта остатков кислотной смеси, сернокислых эфиров и других примесей, способствующих омылению нитратов.

Сложность процесса стабилизации НЦ, проводимого в течение длительного времени (10 часов), определяется низкой скоростью диффузионных процессов и транспортировки промывочных жидкостей в капиллярно-пористой структуре НЦ. Тем не менее реализованные в промышленности технологические процессы производства как НГЦ, так и НЦ обеспечивают получение стабильных продуктов, удовлетворяющих нормативам по химической стойкости.

Однако в составах ТРТ в производстве зарядов они подвергаются воздействию жесткого «теплосилового» поля, в котором химическая стабильность нитратов оказывается недостаточной. Параметры этого поля – высокие температуры и скорости сдвига – способствуют отщеплению нитратных групп, которые автокаталитически ускоряют процесс дальнейшего разложения нитратов. С целью повышения стабильности нитратов в составы ТРТ вводятся компоненты, выполняющие функцию химических стабилизаторов. Механизм стабилизации заключается в связывании продуктов распада НГЦ и НЦ и исключении их автокаталитического воздействия.

***Централит I***

Условная формула: C17H20ON2. Характеристики: ρ = 1200 кг/м3, Δ*Hf*,298 = ‑500 кДж/кг.

***Централит II***

Условная формула: C17H16ON2. Характеристики: ρ = 1200 кг/м3, Δ*Hf*,298 = ‑375 кДж/кг.

***Дифениламин (ДФА)***

Условная формула: C16H22O4. Характеристики: ρ = 1050 кг/м3, Δ*Hf*,298 = ‑3030 кДж/кг.

**Катализаторы горения**

Для ускорения горения в состав ТРТ должны вводиться вещества, суммарный тепловой эффект от фазовых превращений которых или от химических, в том числе катализированных реакций, будет иметь экзотермический эффект на ранней стадии горения[[2]](#footnote-2). Чем выше будет суммарный экзотермический эффект, тем в большей степени повышается скорость горения и тем эффективнее добавка.

Катализаторы:

Оксид свинца PbO

Углекислый свинец (карбонат свинца) PbCO3

Оксид меди CuO

Оксид кобальта Co3O4

Углекислый кадмий (карбонат кадмия) CdCO3

Салицилат свинца (II) C7H4O3Pb

Фталат свинца (II) C6H4(COO)2Pb

Медь (II) салициловокислая основная C7H6Cu2O5·H2O

Салицилат свинца и меди (СМС) C14H12O9Cu2Pb

Фталат свинца и меди C8H4O5CuPb

**Ингибиторы горения**

Ингибиторами компоненты данной группы могут быть названы только условно, ибо механизм их воздействия на скорость горения ТРТ заключается в изменении теплового баланса на ранних стадиях процесса за счет эндотермического эффекта фазовых превращений (плавления, разложения и пр.). Причем, степень снижения скорости горения этими ингибиторами определяется двумя важными факторами:

* величиной эндотермического эффекта, реализующегося при температурах на ранней стадии горения (~ температура поверхности конденсированной фазы);
* отсутствием вторичного ускоряющего эффекта продуктов разложения ингибитора также на ранней стадии горения.

Для уменьшения скорости горения в состав ТРТ должны вводиться вещества, у которых термическая диссоциация и последующие химические реакции или физические процессы в сумме дают эндотермический эффект. Чем выше суммарный эндотермический эффект, тем больше торможение, тем эффективнее добавка.

Ингибиторы:

Оксидный железоаммонийфосфат (ЖАФ) Fe2O3·P2O5·NH3·H2O

Полиформальдегид (полиметиленоксид, ПФА), полиоксиметилен (γ‑ПОМ) [‑CH2‑O‑]n

Сополимер формальдегида с диоксоланом (СФД)

‑(‑O‑CH2)‑(O‑CH2‑CH2‑O‑CH2‑)‑

Полиметилметакрилат (ПММА) [‑CH2C(CH3)(COOCH3)‑]n

Политетрафторэтилен (фторпласт-4) (‑CF2‑CF2‑)n

Политрифторхлорэтилен (‑CF2‑CFCl‑)n

**Стабилизаторы горения**

Соединения, плавящиеся и разлагающиеся при высокой температуре и не имеющие ни экзотермического, ни эндотермического тепловых эффектов, а также не обладающие каталитическими или ингибирующими свойствами, практически не влияют на скорость горения и обладают стабилизирующим эффектом.

Тугоплавкие вещества, наиболее широко применяющиеся в качестве стабилизаторов горения:

Оксид магния MgO

Гидроксид магния Mg(OH)2

Карбонат кальция (углекислый кальций) CaCO3

Оксид титана (анатаз, рутил) TiO2

**Технологические добавки**

В соответствии с функциональными задачами существует три типа технологических добавок, обеспечивающих:

* защиту компонентов от взаимодействия с водой;
* стабилизацию эмульсий и суспензий;
* регулирование реологических характеристик и внешнего трения.

Широкое применение в составах ТРТ нашли следующие добавки:

* для создания оксидной и гидрофобной защитной пленок на частицах металлического горючего – хромат K2CrO4, бихромат калия K2Cr2O7 и стеарат натрия C18H35O2Na;
* в качестве эмульгаторов – сульфорицинат Е (сульфонированное касторовое масло с добавкой поверхностно-активных веществ), желатин;
* регулирование реологических характеристик – индустриальное (вазелиновое) масло, стеарат цинка C36H70O4Zn, графит[[3]](#footnote-3), сажа[[4]](#footnote-4).

**Компоненты, повышающие энергетические свойства БТРТ**

***Алюминий и его сплавы***

Использование алюминия и его сплавов в составах ТРТ как баллиститных, так и смесевых, составило целую эпоху и определялось не только высокой эффективностью его применения, но и развитой промышленной базой. В БТРТ чистый алюминий не мог использоваться по двум причинам:

- вследствие низкой твердости алюминия, деформируемые частицы которого в составе топлива при прессовании в шнековых прессах увеличивают внешнее трение на границе пороховая масса – металлическая поверхность втулки и шнек-винта до неприемлемой величины;

- недостаточная полнота сгорания низкодисперсного порошка (дисперсность определяется реологическими требованиями) резко снижала теплоту сгорания.

Поэтому на первом этапе создания высокоэнергетических БТРТ использовались сплавы алюминия с магнием типа ПАМ-4 и АМД-10, содержащие 50% и 10% магния, соответственно. Для увеличения микротвердости добавки Ti и Zr в сплаве АМДЛ-5 (легирование алюминия небольшой добавкой железа позволило полностью вывести магний и обеспечить необходимую микротвердость в сплаве АСД-Ф).

Характеристики

| Наименование показателей | Металлические горючие | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ПАМ-4 | АМД-10 | АМДЛ-5 | АСД-Ф |
| *Энергетические характеристики* | | | | |
| Hu, ккал/кг | 6650 | 7250 | 7300 | 7350 |
| Δ*Hf*,298, ккал/кг | -40 | +90 | +40 | +180 |
| Брутто-формула | Al18,5312·Mg20,5718 | Al33,3578·Mg4,1143 | Al35,5799·Mg1,6256·  Ti0,1043·Zr0,0548 | Al35,506·Fe0,268 |
| *Физико-химические характеристики* | | | | |
| Химический состав, % |  |  |  |  |
| Al | 48…52 | 89…90 | 94…95 | 98,5…98,7 |
| Mg | 48…52 | 9…11 | 4…6 | - |
| Ti | - | - | 0,2…0,5 | - |
| Zr | - | - | 0,2…0,5 | - |
| Fe | - | - | - | 1,3…1,5 |
| Плотность, кг/м3 | 2150 | 2550 | 2650 | 2720 |
| *Параметры воспламенения* | | | | |
| Задержка времени воспламенения, 10-2 с | 3 | 5,5 | 2 | 5,3 |
| Температура воспламенения, °С | 450 | 600 | 650 | 780 |

***Гидриды металлов***

При использовании гидридов в составе топлив за счет высокой энергии сгорания водорода достигаются более высокие значения удельных импульсов при более низких температурах в сравнении с металлами. Применительно к БТРТ рассматривалась возможность использования в составах гидридов металлов, повышающих энергетику и плотность топлив и не представляющих токсикологической опасности, в том числе и по продуктам сгорания.

Гидрид алюминия[[5]](#footnote-5) AlH3 ρ = 1500 кг/м3, Δ*Hf*,298 = -2,73 ккал/кг.

Гидрид циркония ρ = 5670 кг/м3, Δ*Hf*,298 = -454 ккал/кг.

Гидрид титана ρ = 3760 кг/м3, Δ*Hf*,298 = -627 ккал/кг.

***Взрывчатые вещества***

Основу БТРТ составляют два ВВ – НЦ и НГЦ, одно из которых (НГЦ) является достаточно мощным и способным при содержании в составе до 80% обеспечить высокую энергетику топлива. Однако его содержание в системе НЦ – НГЦ не превышает 40% по двум причинам – ограниченной термодинамической совместимости (при > 40%) и реологическим свойствам топлива.

Поэтому разработка высокоэнергетических БТРТ базировалась на поиске новых горючих и окислителей, химически и термодинамически совместимых с основой (НЦ + НГЦ) и обеспечивающих прирост удельного импульса. Поскольку содержание горючих в системе ограничивалось кислородным балансом (дефицит окислителя), энергетически выгодным направлением было использование ВВ с высоким содержанием кислорода. Если данные ВВ вводились как дополнительные добавки к основе НЦ + НГЦ, то они должны были быть твердыми порошкообразными веществами, которые бы не изменяли пределов термодинамической совместимости основы.

Диэтанолнитраминдинитрат (дина) C4H8O8N4 ρ = 1670 кг/м3

Гексоген C3H6N6O6 ρ = 1816 кг/м3

Октоген C4H8N8O8 ρ = 1906 кг/м3

**Специальные добавки**

Специальные добавки применяются в составе топлив с отличительными качественными свойствами, в частности, малопламенных и плазмообразующих. В качестве пламегасящих добавок применяются вещества, являющиеся ингибиторами основных пламенных реакций, т.е. осуществляющих ингибирование на поздней стадии горения. Это, в основном, соединения калия: KNO3, K2SO4. В качестве плазмообразующих добавок применяются соединения элементов с низким потенциалом ионизации, в первую очередь, соединения элементов I группы периодической системы: цезия (нитрат цезия CsNO3) и калия (гексанитрокобальт калия K3[Co(NO2)6] ρ = 2520 кг/м3, Δ*Hf*,298 = -375 ккал/кг).

**Смесевое твердое ракетное топливо (СТРТ)**

**Окислитель**

Окислитель твердого ракетного топлива – вещество, содержащее в основном окислительные элементы, атомы которых в принципе, независимо от их состояния в молекуле, способны принимать или смещать к себе электроны восстановительных элементов горючих веществ в процессе соединения с ними в условиях горения топлива.

Эффективность окислителя как компонента ТРТ определяется такими фундаментальными характеристиками, как:

- химичеcкая активность;

- коэффициент обеспеченности окислительными элементами;

- энтальпия образования,

- плотность,

- удельный объем газообразных продуктов разложения и др.

В общем случае для окислителя ТРТ необходимым условием является лишь наличие окислительных элементов в достаточном количестве.

В качестве критерия достаточности содержания окислительных элементов в окислителе ТРТ используют *коэффициент обеспеченности окислительными элементами* (αок). Как правило, в качестве основного окислителя ТРТ используют вещества с αок>1,5 для того, чтобы обеспечить окисление основного горючего хотя бы частично (обеспечить α топлива не менее 0,5). В состав ТРТ могут входить также энергоемкие вещества, содержащие окислительные элементы, с αок<1,5 – дополнительные окислители.

Наряду с коэффициентом αок в качестве показателя эффективности окислителя ТРТ используют содержание так называемого свободного или активного окислителя, в частности кислорода (*кислородный баланс*). Свободной принято считать ту массовую долю окислительных элементов, которая остается после окисления горючих элементов, содержащихся в окислителе, и в процессе горения может окислить горючие элементы, содержащиеся в других компонентах топлива.

Содержание свободного окислителя принято выражать в процентах относительной молекулярной массы вещества. В нитрате аммония общее содержание кислорода составляет 60%, а свободного – лишь 20%, так как остальные 40% расходуются на окисление собственного горючего – водорода.

В случае низкого содержания свободного кислорода (менее 30%) для достижения необходимого уровня α топлива ~ 0,5 потребуется значительная массовая доля такого окислителя в составе ТРТ (до 90%), что может быть неприемлемо из-за недопустимо низкого значения реологических и механических характеристик топлива в этом случае.

В целом с учетом требований, предъявляемых к твердым ракетным топливам, **основные требования к окислителям** заключаются в следующем.

1. Высокое содержание окислительных элементов O, Cl, F. При этом содержание свободного окислителя желательно не менее 30%.

2. Возможно большая энтальпия образования и плотность.

3. Отсутствие в молекуле элементов с большой молекулярной массой. Продукты разложения окислителя и продукты взаимодействия их с горючим должны иметь возможно меньшую молекулярную массу, высокую термостабильность и возможно больший удельный объем газов.

4. Высокие физическая и химическая стабильность, отсутствие фазовых и физических переходов, а также взаимодействия с другими компонентами в температурном диапазоне производства и эксплуатации зарядов.

5. Возможно меньшая чувствительность к внешним воздействиям в условиях производства и эксплуатации, низкая токсичность.

6. Возможность получения широкого спектра размера частиц, что позволяет обеспечить высокую плотность их упаковки в объеме топлива и регулирование механических, реологических и баллистических характеристик без изменения химического состава ТРТ.

7. Наличие сырьевой и промышленной базы, возможность ассимиляции.

Анализ этих требований обнаруживает их противоречивость.

Примеры:

1. Как правило, для веществ с высокой энтальпией образования характерны низкая стабильность и высокая чувствительность к механическим воздействиям.

2. Высокоплотные окислители в некоторых случаях обусловливают большую молекулярную массу продуктов сгорания.

Поэтому при выборе окислителя необходимо производить комплексную оценку его характеристик с учетом назначения ТРТ, особенностей технологии производства зарядов. Приоритетными являются первые четыре требования.

1. **Перхлораты**

По совокупности свойств в наибольшей степени удовлетворяют требованиям к окислителям СТРТ

- перхлорат аммония NH4ClO4;

- перхлорат калия KClO4.

В топливах маршевых РДТТ используют перхлорат аммония NH4ClO4, разлагающийся с образованием только газообразных продуктов с небольшой молекулярной массой и имеющий более высокую по сравнению с KClO4 энтальпию и удельное газообразование, что обеспечивает более высокий удельный импульс СТРТ.

Перхлорат аммония (ПХА) NH4ClO4 – белое кристаллическое вещество, существующее в двух аллотропических модификациях: низкотемпературной ‑ ромбической и высокотемпературной ‑ кубической. Полиморфное превращение протекает при 2400°С с эндотермическим эффектом, на который накладывается экзотермический эффект разложения и эндотермическая сублимация.

Принято выделять три области разложения:

- низко-температурная (200…3000°С),

- высокотемпературная (350…4000°С),

- дефлаграция, начинающаяся при 400…4500°С и атмосферном давлении.

ПХА растворим в воде (29% при 250°С), частично в глицерине (8%), ацетоне и этиловом спирте (2%). Способен увлажняться и слеживаться. Для предотвращения слеживаемости, повышения сыпучести его смешивают с поверхностно-активными веществами (аэросил и др.).

ПХА способен к самостоятельному горению при повышенных давлениях. Нижний предел устойчивого горения ориентировочно составляет ~2 МПа (u ≈ 3…4 м/с). С повышением давления до 7…20 МПа скорость горения увеличивается.

Характер зависимости u(р) и уровень скорости горения определяются дисперсностью ПХА, фракционным составом, природой и количеством примесей (добавок) и горючих веществ.

Эффективные катализаторы горения:

- оксиды и соли переходных металлов,

- соединения Mn и др.

Ингибиторы

– аммонийные соли,

- галогениды Li, Na, K, Ca, Cd, Ba и др.

В ПХА под воздействием различных импульсов можно возбудить взрывчатое превращение.

В производстве зарядов СТРТ используют модифицированный продукт (округлой формы) с содержанием влаги менее 0,1%. При этом в состав топлива вводят 2...3 фракции, отличающиеся примерно на порядок средним размером частиц:

- крупная - 400...600 мкм,

- средняя - 100…300 мкм;

- мелкая - менее 50 мкм.

*Перхлорат калия* (ПХК) благодаря высокой термостабильности применяют в термостойких топливах. ПХК является кристаллическим, негигроскопичным веществом. Его заметное разложение начинается при нагреве выше 800 К. Процесс разложения может быть катализирован двуокисью марганца MnO2, окисью железа Fe2O3, галоидными соединениями (например KCl, что указывает на то, что процесс разложения ПХК может быть автокаталитическим в условиях горения ТРТ).

Как окислитель ПХК привлекает внимание большим содержанием активного кислорода и большой плотностью, однако теплотворная способность топлива на его основе сравнительно невелика из-за низкой энтальпии образования и большого содержания высокоэнтальпийного хлорида калия в ПС.

Другие перхлораты: перхлорат лития LiClO4, перхлорат нитрония NO2ClO4.

1. **Нитраты**

*Нитраты калия и аммония* широко применялись еще до появления СТРТ в пиротехнических составах, в нитроцеллюлозных порохах и в качестве взрывчатых веществ. Нитраты, как правило, наполовину и более состоят из кислорода. При этом многие соединения содержат около 40…50% свободного кислорода.

Преимущества:

-высокое удельное газообразование;

- высокое содержание окислителя;

Недостатки:

- повышенная гигроскопичность

- низкая энтальпия образования.

Органические нитраты – гидразиннитрат, гуанидиннитрат при сравнительно высокой энтальпии образования практически не содержат свободного кислорода и имеют низкую плотность.

По совокупности свойств в наибольшей степени удовлетворяет требованиям к окислителям СТРТ ***нитрат аммония*** (аммиачная селитра). Характерная особенность NH4NO3 – при термическом разложении образуются только газообразные вещества с высоким удельным объемом.

Нитрат аммония широко применяется:

- при изготовлении взрывчатых веществ, ТРТ – аммонитов и др.

- для снаряжения боеприпасов,

- в качестве удобрения,

- в газогенерирующих составах для различных устройств авиационной и ракетной техники: катапультирующие сиденья, пироклапаны, пусковые камеры турбонасосных агрегатов, силовые установки для перемещения космонавтов в открытом космосе.

Основные недостатки NH4NO3:

- высокая гигроскопичность

- наличие модификационных переходов (изменений структуры кристаллической решетки), сопровождающихся изменением объема кристаллов как в области отрицательных, так и положительных (до 1700°С) температур. Изменение плотности при этих переходах может привести к растрескиванию зарядов.

Частично эти недостатки могут быть устранены с помощью специальных добавок.

В последние годы в связи с необходимостью разработки экологически «чистых» СТРТ к нитрату аммония проявился интерес как к бесхлорному окислителю. Применение нитрата аммония наряду с этим обеспечивает снижение демаскирующих признаков твердотопливных ракет (дымности и факельности).

Нитраты натрия и лития обладают очень низкой собственной энтальпией и, несмотря на наличие в их составе энергетически эффективных элементов Na и Li, теплотворная способность топлив на их основе невелика, к тому же образующиеся оксиды Na2O и Li2O будут в составе ПС находиться в конденсированном состоянии.

1. **Нитросоединения**

Энергетические материалы, содержащие –C–NO2 связи в их молекулярных структурах. Подобно соединениям с нитратными группами, нитросоединения при нагреве разлагаются и при этом образуются молекулы NO2, которые взаимодействуют как компонент окислителя. Молекулы NO2 реагируют экзотермически с другими оставшимися углеводородными фрагментами и генерируют большое количество высокотемпературных ПС. Типичными нитросоединеняими, которые используют в СТРТ являются динитротолуол (C7H6N2O4), тринитротолуол (C7H5O6N3), нитроформат гидразина (N2H5C(NO2)3).

Продукты сгорания топлив на основе нитросоединений не содержат галогенов и могут использоваться как экологически чистые. Являются гигроскопичными веществами.

Как основной окислитель не используются в связи с высокой способностью к детонации.

1. **Нитрамины**

Нитрамины характеризуются химическими связями –N–NO2, которые присоединяются к углеводородным структурам. Разрушение связи N–N приводит к выделению NO2, который выполняет функции окислителя. Типичными нитраминами являются гексоген (C3H6N6O6), октоген (C4H8N8O8), динитрамид аммония (NH4N(NO2)2) (АДНА).

Благодаря более высокой энтальпии образования и удельной газовой постоянной продуктов сгорания по сравнению с перхлоратом аммония СТРТ с АДНА имеют на ~ 5% больший удельный импульс.

АДНА представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 92...95°С.

Преимущества:

- Высокая энтальпия образования.

- Высокое удельное газообразование - 0,906 м3/кг.

- Хорошо растворяется в воде, ацетоне.

- Кристаллический продукт способен к самостоятельному горению при р >0,5 МПа со скоростью, в 5...6 раз превосходящей скорость горения ПХА (может быть и недостатком).

- Низкая дымность.

Недостатки:

- Высокая гигроскопичность.

- Интенсивное разложение регистрируется выше температуры плавления (~130°С).

- Подвержен фотохимическому разложению.

Применение АДНА в качестве окислителя в составе СТРТ возможно как в индивидуальном виде, так и совместно с ПХА и октогеном. Целесообразность применения его обусловлена не только повышением энергетики топлив, но и обеспечением экологической "чистоты" продуктов сгорания, а такие снижением их дымности. Однако стоимость АДНА значительно превосходит ПХА, поэтому в качестве основного окислителя его, как правило, не используют.

Октоген – циклотетраметилентетранитрамин (1, 3, 5, 7-тетразациклооктан) представляет собой белое кристаллическое вещество, практически не растворяющееся в воде. Плавится при температуре 270-280°С с разложением. He гигроскопичный. Способен к самостоятельному горению со скоростью ~7,6 мм/с при *р* = 4МПа.

СТРТ, в которых окислителем является один октоген, применяют преимущественно в гаэогенерирующих системах, а также в РДТТ с пониженным дымообразованием.

Наряду с октогеном условно дополнительными окислителями считают и другие твердые и жидкие взрывчатые вещества с αок >1. Как правило, основное назначение этих веществ - пластификация полимерной основы топлива (например, нитроглицерин и другие нитроэфиры).

**Горючие-связующие вещества**

Горючее-связующее вещество (ГСВ) представляет собой многокомпонентную полимерную композицию преимущественно горючих веществ, способную связывать порошкообразные компоненты (окислитель, металлическое горючее и др.) в пластичную топливную массу и в результате отверждения формировать механические и другие свойства заряда.

ГСВ современных ТРТ, прежде всего смесевых составов, является многофункциональным компонентом. Как матрица композиционного материала, каким является СТРТ, наряду с механическими характеристиками ГСВ определяет реологические характеристики топливных масс и соответственно технологический способ формования зарядов. Химический состав ГСВ, энтальпия образования и плотность его компонентов оказывают существенное влияние на энергомассовые, а также баллистические и другие характеристики топлив.

В соответствии с этим к ГСВ как компоненту ТРТ предъявляют комплекс следующих основных требований, вытекающих из требований к топливам и зарядам.

1. Вещества, входящие в ГСВ в жидком агрегатном состоянии, и твердые легкоплавкие вещества (термопластики) в расплаве должны иметь умеренную вязкость (10...102 Па·с), быть способными воспринимать большое количество (90...95%) наполнителя различной природы (окислителя, металлического горючего и др.) и обеспечивать при этом вязкость топливной массы в пределах 102…105 Па·с в зависимости от способа и температуры формования зарядов.

Необходимость высокой степени наполнения ГСВ твердыми компонентами обусловлена стремлением обеспечить высокий уровень энергомассовых характеристик ТРТ.

2. ГСВ должны отверждаться (структурироваться) в течение короткого времени при сравнительно низкой температуре (30...60°С) с возможно меньшими тепловыделением и усадкой. Отверждение не должно сопровождаться разложением компонентов и выделением газообразных продуктов и паров в количествах, превосходящих нормы для заданных гарантийных сроков службы зарядов ТРТ.

3. Наряду с высокой скоростью отверждения ГCB должны в условиях формования зарядов обеспечивать сохраняемость реологических свойств топливной массы (жизнеспособность) на требуемом уровне в течение достаточно продолжительного времени (до суток).

4. В наполненном состоянии ГСВ после отверждения должны обеспечивать высокие механические характеристики ТРТ с возможно меньшей зависимостью их от температуры. При этом существенную роль играет уровень адгезии ГСВ к наполнителю. В большинстве случаев для высоконаполненных композиций требуется высокий уровень адгезионной прочности, обеспечивающий вклад частиц наполнителя в механические свойства.

5. Для обеспечения высокого уровня удельного импульса ТРТ горючее-связующее должно иметь возможно большую энтальпию образования. Химический состав ГСВ должен обеспечивать возможно меньшую молекулярную массу продуктов сгорания, что достигается высоким отношением водорода к углероду, отсутствием атомов серы, галоидов и др.

6. Компоненты связующего должны сохранять физическое и фазовое состояние, иметь возможно меньшую температуру стеклования, низкую гигроскопичность и летучесть, не разлагаться и химически не взаимодействовать с наполнителем с выделением газообразных продуктов, обладать высокой сопротивляемостью старению в условиях производства и эксплуатации зарядов ТРТ.

7. "Активные" компоненты ГСВ с энергоемкими окислительными группировками (- NO2, -NF2 и др.) должны иметь возможно меньшую чувствительность к механическим воздействиям. Уровень токсичности всех компонентов должен быть минимальным.

8. Компоненты ГСВ должны иметь достаточную сырьевую и промышленную отечественную базу и использоваться в народном хозяйстве.

Анализ основных требований к ГСВ показывает их неоднозначность и противоречивость.

Примеры:

- при большой наполняемости связующего трудно обеспечить высокие реологические характеристики топливной массы и механические характеристики топлив.

- в противоречии находятся требования быстрого отверждения ГСВ и высокой жизнеспособности топливной массы, необходимой для формования крупногабаритных зарядов.

- в случае использования энергоемких "активных" и высокоплотных ГСВ (полимерной основы и пластификаторов) снижается физико-химическая стабильность ГСВ, повышаются их чувствительность к механическим воздействиям и токсичность.

- величина молекулярной массы полимерной основы также неоднозначно влияет на механические и реологические свойства связующего. Поэтому при выборе компонентов ГСВ необходимо проводить комплексную оценку с учетом назначения ТРТ, особенностей технологии производства зарядов.

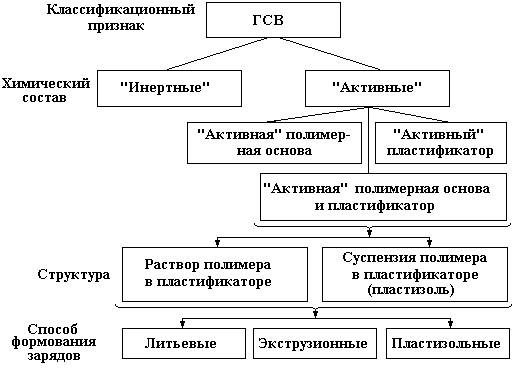
Необходимость обеспечения всего комплекса требований предопределяет многокомпонентность состава ГСВ. Основными являются полимерная основа, пластификатор и компоненты системы отверждения полимера (олигомера), а также специальные добавки (стабилизаторы, поверхностно-активные вещества, адгезивы, диспергаторы и др.).

В качестве основных классифицирующих признаков ГСВ целесообразно использовать химический и фазовый состав (структуру). Эти фундаментальные характеристики оказывают решающее влияние на свойства как самих связующих, так и топлив на их основе.

По химическому составу с учетом энергетических характеристик условно принято выделять:

- Инертные, к которым относятся композиции, состоящие в основном из атомов горючих элементов и имеющие, как правило, отрицательную энтальпию образования. Окислительные элементы или отсутствуют, как, например, в бутилкаучуке, трансформаторном масле, или содержание их незначительно, как в полиуретановом каучуке, дибутилсебацинате.

- Активные, к которым принято относить ГСВ, обогащенные окислительными элементами, способные к самостоятельному горению в инертной среде, а также имеющие высокую положительную энтальпию образования. Оптимальным является сочетание обоих факторов, что на практике встречается редко. "Активными" могут быть или полимерная основа, или пластификатор, или оба компонента связующего.



Классы горючих-связующих веществ

Примером "активной" полимерной основы ГСВ, обогащенной окислительными элементами, являются:

- нитрополиуретан,

- нитраты целлюлозы,

- поливинилнитрат,

- фторсодержащие полимеры.

Высокоэнтальпийными полимерами являются:

- полимерные триазолы, тетразолы, азиды.

В качестве "активных" пластификаторов используют:

- нитраты многоатомных спиртов (тринитрат глицерина, динитрат диэтиленгликоля и др.),

- азиды,

- азолы,

- азидонитроамины,

- фторсодержащие соединения: дифторамины, бис-(фтординитроэтилформаль) и др.

Современные топлива на основе ГСВ имеют предельно низкую объемную долю связующего (0,17…0,19).

Наряду с несомненными преимуществами "активные" ГСВ по сравнению с "инертными" в отдельных случаях обусловливают и некоторые недостатки СТРТ на их основе:

- пониженную физико-химическую стабильность,

- высокую зависимость скорости горения от давления,

- повышенная взрывоопасность.

По фазовому составу (структуре) современные ГСВ принято подразделять на два класса: раствор полимера (как правило, эластомера) в пластификаторе и суспензия полимера в пластификаторе (пластизоль). Такое деление довольно условно, поскольку резкой границы между реальными представителями этих классов не существует.

ГСВ типа "раствор" на практике используют либо в виде сильно пластифицированного высокомолекулярного (*М* = 104…106) эластомера, который вулканизуется с образованием сетчатой структуры (например, раствор бутилкаучука или полибутадиенового каучука в трансформаторном масле), либо в виде олигомера – низкомолекулярного полимера с реакционноспособными функциональными группами (гидроксильными, карбоксильными, эпоксидными) или непредельного соединения без функциональных групп. Олигомеры с помощью разветвляющих и сшивающих агентов отверждаются с образованием сетчатой структуры. Содержание пластификатора в олигомерном связующем, как правило, не превосходит содержания олигомера. Каждый из этих типов "растворов" обладает как преимуществами, так и недостатками. Так, преимуществом олигомерных композиций является низкая вязкость топливной массы на их основе при невысокой температуре, что позволяет свободным литьем формовать заряды из высокочувствительных топлив. Для олигомерных ГСВ характерны также практически отсутствие механодеструкции на стадии смешения и формования зарядов, легкость дозирования компонентов.

Основной недостаток олигомеров – их относительно высокая чувствительность реакции трехмерной полимеризации к неконтролируемым колебаниям их характеристик в рецептуре исходной композиции (функциональности, молекулярно-массового распределения и др.) и к условиям отверждения.

Существенное преимущество ГСВ класса "раствор" высокомолекулярного полимера в низкомолекулярном пластификаторе - простота процесса отверждения по сравнению с олигомерами, а также возможность регулирования энергомассовых, баллистических и других характеристик топлив путем целенаправленного подбора пластификаторов.

ГСВ класса "суспензия" полимера в низкомолекулярном пластификаторе принято называть пластизольным. Основным процессом, протекающим при отверждении этих связующих, в отличие от растворов является набухание частиц высокомолекулярного полимера с последующим за этим слиянием их в монолитную структуру высокомолекулярного геля.

Таким образом, отверждение ГСВ типа "суспензия" является физическим процессом. Одновременно в целях стабилизации физической структуры геля при повышенных температурах и обеспечения требуемого уровня механических характеристик зарядов проводят и химическое сшивание макромолекул с образованием редкосетчатой пространственной структуры.

Положительные качества пластизольных связующих обусловлены тем, что практически снимается вопрос о верхней границе молекулярной массы полимера и реологических свойств растворов, образование их происходит после заполнения топливной массой пресс-форм или корпусов двигателей.

Ценными свойствами, заложенными в пластизолях, являются сравнительно низкая температура гелеобразования, отсутствие значительных тепловых эффектов при отверждении, кратковременность этого процесса, возможность получения зарядов любой формы и размеров, практически лишенных локальных напряжений. Полимерами ГCB типа «суспензия» являются системы: нитраты целлюлозы (как правило, сферические) с нитратом многоатомного спирта, сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты (витан) с фтординитроэтилформалем.

Многие СТРТ, разработанные в нашей стране и за рубежом для различных классов ракет, содержат в своем составе олигомеры на основе бутадиена, метакриловой или акриловой кислоты и нитрила акриловой кислоты – бутадиеннитрильные олигомеры с карбоксильными и нитрильными группами типа СКН.

Бутадиеновый олигомер с концевыми гидроксильными группами СКД‑Г, имеющий сравнительно низкую вязкость, позволяет увеличить содержание наполнителя в топливе с 84...85 до 90 % и тем самым повысить его энергомассовые характеристики.

Наряду с функциональными олигомерами в качестве полимерной основы ГСВ используют непредельные низкомолекулярные соединения без функциональных групп, например стереорегулярный бутадиеновый каучук СКД. Топлива на его основе отличаются слабой температурной зависимостью механических характеристик, низкой температурой стеклования.

Высокомолекулярные полимеры, используемые в составе ГСВ, могут быть как эластомерами, так и пластиками. Широкое применение нашли синтетические каучуки: бутилкаучук, бутадиеновый, бутадиеннитрильные, а также нитраты целлюлозы, поливинилнитрат, сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты (ВИТАН), полимерный тетразол и др.

**Пластификаторы**

Пластификация как физическое явление заключается преимущественно в увеличении механической податливости полимерной системы в результате введения, как правило, низкомолекулярных веществ, изменяющих ее структуру на молекулярном или надмолекулярном уровнях. В результате полимеру придается (или повышается) эластичность и (или) пластичность в условиях переработки и эксплуатации. Вещества, обеспечивающие соответствующую модификацию полимерной системы, называют пластификаторами.

Применительно к ТРТ пластификаторы – вещества, вводимые в полимерную основу ГСВ или (и) топливо в целях облегчения диспергирования порошкообразных компонентов, снижения вязкости, повышения пластичности топливных масс в условиях их переработки, а такие для направленного изменения механических и других характеристик топлив.

Пластификаторы снижают температуру стеклования полимерной основы и самих ТРТ, благодаря чему расширяется температурный диапазон их высокоэластического состояния.

При использовании в качестве основы ГСВ высокомолекулярных высоковязких полимеров массовая доля пластификатора может достигать 8% в топливе, существенно влияя на энергомассовые, баллистические и другие характеристики ТРТ.

В качестве пластификаторов используют преимущественно жидкие вещества, но могут быть и твердые, температура плавления (размягчения) которых не выше температуры переработки топливной массы в заряды (например, парафин, взрывчатые вещества: дина, динитротолуол и др.). Пластификаторы принято классифицировать по их химической природе и по совместимости с полимером. По химической природе источника получения (происхождения) различают природные и синтетические пластификаторы. К природным относят продукты переработки нефти (масла, парафины, смолы), каменного угля, лесохимические материалы и растительные масла.

Из синтетических продуктов используют главным образом сложные эфиры (фталаты, себацинаты), эфиры гликолей, полиэфиры, нитросоединения и др. Среди них в зависимости от химического состава выделяют "инертные" и "активные".

По степени совместимости пластификаторы делят на первичные и вторичные, обладающие соответственно высокой и ограниченной совместимостью с полимером. Такое деление условно, так как совместимость зависит от температуры, давления и других факторов. Вторичные (или дополнительные) вводят, как правило, совместно с первичными, т.е. используют смесевой (комбинированный) пластификатор. В случае оптимального подбора компонентов смеси может наблюдаться явление синергизма, при котором эффективность действия комбинированного пластификатора превышает эффект действия индивидуальных веществ. Применение смесевого пластификатора чаще всего обусловлено тем, что на практике необходимо одновременно решать несколько различных типовых задач пластификации.

**Металлические и металлсодержащие горючие**

Использование порошкообразных металлов в качестве горючих ТРТ обеспечивает повышение удельного импульса и плотности топлива, а также устойчивости внутрикамерных процессов. Путем модификации характеристик металла представляется возможным регулировать и баллистические характеристики топлив. Увеличение удельного импульса происходит из-за повышения температуры продуктов сгорания в результате увеличения теплового эффекта реакции окисления (теплоты сгорания) и уменьшения диссоциации продуктов сгорания металла. Кроме того, в связи с тем, что металл окисляется преимущественно продуктами сгорания ГСВ, уменьшается молярная масса газообразных веществ. При этом средняя молярная масса всех продуктов сгорания топлива с металлом возрастает несущественно.

По величине удельной теплоты сгорания металлы и бор уступают водороду и располагаются в следующий убывающий ряд: Н> Ве> B> Li > Al > Mg. Удельная теплота сгорания служит мерой эффективности применения металла в воздушно- и гидрореактивных двигателях, в которых окислитель используется из внешней среды (воздуха и воды).

Для оценки реального вклада металла в энергетику ТРТ необходимо учитывать и количество окислителя, прореагировавшего с металлом, т.е. оценивать эффективность по теплоте образования единицы массы оксида металла (удельной энтальпии образования оксида или условного топлива «металл + окислитель»).

По удельной энтальпии образования оксида металлы и бор превосходят водород и углерод и располагаются в следующий убывающий ряд: Be > Li > В > Al > Mg > H > С. Это объясняется тем, что по сравнению, например, с водородом для окисления металлов и бора требуется в 4...12 раз меньше кислорода.

Влияние металлического горючего на энергетические характеристики ТРТ в общем случае определяется многими факторами, и оценка их по какому-либо одному показателю оказывается недостаточной.

Возможность и целесообразность использования в ТРТ того или иного металлического горючего определяется также необходимостью обеспечения комплекса требований, предъявляемых к топливам. При выборе металла необходимо учитывать химическую совместимость его с другими компонентами, экологическую чистоту продуктов сгорания, наличие сырьевой базы, стоимость и др. Be и продукты его сгорания являются высокотоксичными веществами. Использование Li в составе ТРТ затруднено вследствие его высокой химической активности.

Наиболее распространенным в природе, относительно дешевым и достаточно энергоемким металлическим горючим для ТРТ, удовлетворяющим основным требованиям, является алюминий. Перспективным горючим рассматривают бор, применение которого по сравнению с Al снижает энергетические потери на двухфазность потока.

Среди характеристик, влияющих на эффективность применения порошков металлических горючих в составе ТРТ, важнейшими являются содержание активного (неокисленного) металла, форма частиц и их размер.

Порошки имеют, как правило, сферическую форму частиц, обеспечивающую оптимальное сочетание реологических характеристик топливных масс и степени наполнения порошкообразными компонентами, а также равномерное распределение их в полимерной матрице. Кроме того, при сферической форме частиц на единицу массы порошка содержание оксидной и гидроксидной пленок, являющихся балластом в топливе с точки зрения энергетики, будет минимальным.

В составе СТРТ используют порошки Al марки АСД (алюминий сферический дисперсный. Бор известен в двух модификациях: кристаллический (БК) и аморфный (БА), отличающихся свойствами (аморфный более активный), формой частиц (кристаллы и сферы) и их размером.

В исследовательской практике в составе СТРТ используют ультрадисперсные ( d < 1 мкм) порошки металлов и их сплавов, в том числе алюминия (УДА) и его сплавов (УДА-Ме) с различными легирующими металлами (Mg, Cu, Zn, Cl, Al, Zr и др.). Ультрадисперсные порошки отличаются повышенной химической активностью, способностью к самовозгоранию при контакте с кислородом воздуха (пирофорностью). В результате замены АСД на УДА представляется возможность снизить агломерацию алюминия на поверхности горящего топлива и, как следствие, повысить практический *I*уд, а также увеличить скорость горения топлива.

Для обеспечения стабильности свойств порошков металлов и зарядов ТРТ, сохранения содержания активного металла их пассивируют, капсулируют и гидрофобизируют. Пассивация заключается в создании на поверхности частиц сплошной прочной оксидно-гидроксидной пленки, препятствующей взаимодействию металла с окислительной средой. Гидрофобизация заключается в покрытии частиц слоем соли жирной кислоты, например стеаратом натрия. Ультрадисперсные порошки используют в виде коллоидных паст. В результате равномерного распределения частиц металла в дисперсионной среде (пластификатор, ГСВ) и покрытия их поверхностно-активными веществами (капсуляции) исключается образование конгломератов и сохраняется их активность.

**Специальные добавки**

Важнейшими компонентами ТРТ, которые вводятся, как правило, в состав горючего-связующего, являются специальные добавки, в том числе отвердители, поверхностно-активные вещества, диспергаторы, стабилизаторы и адгезивы.

**Отвердители ТРТ** - вещества, осуществляющие химическое структурирование топливной массы в результате пространственной сшивки макромолекул олигомера (полимера) в условиях производства зарядов.

При этом сшивание олигомера в отличие от полимера происходит в две стадии: образование полимерной цепи (удлинение макромолекул, дополнительная полимеризация) и образование трехмера (вулканизация).

Отвердители оказывают существенное влияние на механические и реологические характеристики топлив, температурно-временные параметры отверждения зарядов и их стабильность при хранении. В этой связи к отвердителям как компонентам ТРТ в соответствии с их назначением предъявляют некоторые общие технологические и другие требования:

- растворимость в связующем, либо образование устойчивой эмульсии (суспензии) с компонентами ГСВ, что обеспечивает однородность пространственной сетки, уменьшение разброса механических характеристик топлив;

- обеспечение оптимального сочетания жизнеспособности отверждаемого топлива и скорости, глубины отверждения, что выражается в высокой реакционной способности отвердителя к полимеру (олигомеру) при умеренной температуре, длительном периоде индукции и высокой степени отверждения;

- в процессе отверждения не должны образовываться газообразные продукты.

С позиций равномерного распределения в топливной массе, уменьшения разброса механических характеристик зарядов предпочтение отдают жидким при нормальных условиях или легкоплавким веществам.

На практике достаточно полное удовлетворение требованиям, предъявляемым к отвердителям, достигается применением многокомпонентной системы отверждения, включающей в общем случае собственно отвердители, ускорители (катализаторы), активаторы (инициаторы) и замедлители преждевременного отверждения. Выбор компонентов системы отверждения определяется химической природой олигомеров (полимеров), их молекулярной структурой, активностью реакционных групп отвердителей и отверждаемых веществ, а также уровнем задаваемых характеристик топливных масс и зарядов.

Собственно отвердители непосредственно сшивают макромолекулы в пространственную сетку и входят в структуру полимера. К ним относятся сера, органические ди- и полисульфиды, органические перекиси, оксиды металлов, производные хинонов, диамины, диизоцианаты, эпоксидные смолы и другие дифункциональные соединения.

Олигомеры с концевыми карбоксильными группами отверждают смесью эпоксидных смол и аминов. Отверждение олигомеров с концевыми гидроксильными группами и сложных полиэфиров осуществляют ди- и триизоцианатами в присутствии диолов и триолов. Высокомолекулярные полибутадиены, бутилкаучук отверждают окислительно-восстановительной, серной или хинолидной системой. Наиболее широкое распространение получили хиноловые эфиры (ЭХ), являющиеся гомогенными веществами и позволяющие получить вулканизаты с высоким уровнем относительной деформации.

**Ускорители отверждения** - вещества, повышающие скорость отверждения и улучшающие свойства вулканизатов. Применяются в основном в серной системе отверждения для ускорения реакций между серой и полимером. К ним относятся тиурамы, тиазолы, гуанидин и др. Тиурамы также ускоряют взаимодействие эпоксидных групп отвердителя с карбоксильными группами олигомера.

Многие ускорители эффективны лишь в присутствии **активаторов отверждения**. Применение активаторов в системах, содержащих отверждаюшие агенты и ускорители, позволяет повысить механические характеристики топлив (в основном за счет повышения частоты вулканизационной сетки) и оптимизировать температурно-временные параметры отверждения зарядов.

В качестве активаторов применяют оксиды двухвалентных металлов (Zn, Mg, Ca, Cd, Pb), жирные кислоты и другие соединения в основном при серной системе отверждения. В частности, в системе сера + тиурам + оксид цинка последний ускоряет распад на радикалы тиурама, являющегося и ускорителем, и сшивающим агентом.

**Замедлители** преждевременного отверждения (замедлители подвулканизации, антискорчинги) – вещества, способные замедлять сшивание макромолекул при температурах смешения топливных масс и формования зарядов, не оказывая при этом влияния на время достижения оптимума отверждения и механические свойства зарядов.

Введение этих компонентов в состав ГСВ обусловлено стремлением увеличить жизнеспособность топливных масс – время, в течение которого уровень их реологических характеристик не превосходит допустимого значения для соответствующего способа формования зарядов. Жизнеспособность в сочетании с производительностью технологического оборудования определяет массогабаритные характеристики зарядов.

К замедлителям относятся органические кислоты, их ангидриды и соли, а также некоторые галогенсодержащие и нитрозосоединения. Наиболее эффективно ингибируют реакции серы с ускорителями и активаторами фталевый ангидрид, салициловая кислота, N-нитрозодифениламин, трихлормеламин.

В широком смысле слова **поверхностно-активные вещества** (ПАВ) – вещества, адсорбирующиеся на поверхности раздела двух фаз и образующие на ней слой повышенной концентрации. В узком смысле слова термин ПАВ относят к группе органических соединений, адсорбция которых приводит к резкому снижению поверхностного (межфазного) натяжения на поверхности раздела.

Различают ПАВ ионогенные, диссоциирующие в растворе на ионы, один из которых активен, и неионогенные, не диссоциирующие. В зависимости от знака заряда поверхностно-активного иона различают анионоактивные, катионоактивные и амфотерные ПАВ. Анионоактивные ПАВ включают карбоновые кислоты и их соли, алкилсульфаты (сульфо-эфиры), алкилсульфонаты и др. Катионоактивные ПАВ включают амины различной степени замещения, четвертичные аммониевые и фосфониевые основания и др. Неионогенные ПАВ включают полиоксиэтиленовые эфиры алкилфенолов, жирных кислот, спиртов и другие соединения с реакционноспособными атомами водорода.

В составе ТРТ ПАВ – одно из наиболее эффективных средств регулирования технологических характеристик топливной массы. Положительное воздействие ПАВ обусловлено дифильностью (двойственностью) строения их молекул, когда один конец содержит полярные, а другой – неполярные группы. Ориентируясь полярным концом к поверхности наполнителя (частицы окислителя, МВВ, металлического горючего), а неполярным – к связующему, молекулы ПАВ создают своеобразный мостик между фазами. В целом благодаря применению ПАВ создаются предпосылки для увеличения в топливах содержания активного наполнителя и, как следствие, повышения энергомассовых характеристик ТРТ.

Улучшение реологических характеристик топливных масс за счет ПАВ может быть достигнуто в том случае, когда образуется сольватно-адсорбционный слой, обладающий определенными геометрическими, физико-химическими и другими свойствами. Этот слой, с одной стороны, должен быть значительным по толщине с тем, чтобы препятствовать коагуляции частиц наполнителя, а с другой – строение его должно создавать условия для скольжения молекул связующего при небольших напряжениях сдвига. B бутилкаучуковых СТРТ применяют лецитин (холинфосфатид), представляющий собой фосфорный эфир глицерина и двух высших органических кислот или внутреннюю соль четвертичного аммониевого основания.

Оптимальное содержание этих ПАВ в топливах зависит от состава топлива, содержания наполнителя и составляет 0,1...0,3%.

В целях регулирования механических характеристик TРT (прежде всего для повышения прочности) в их состав вводят специальные добавки, повышающие адгезию полимерной основы ГСВ к наполнителю - **адгезивы**. В качестве адгезивов используют эпоксидные смолы. Они, как правило, обладают низкой растворимостью в связующем и в процессе смешения топливной массы адсорбируются на поверхности частиц наполнителя. Для усиления адгезии и сокращения времени отверждения зарядов в состав топлива могут вводиться специальные отвердители адгезивов. Так, например, ЭД-20 частично отверждают изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом.

В составах с октогеном адгезия к октогену, особенно «активных» ГСВ, крайне слабая. Для повышения механических характеристик этих топлив используют эпоксигидантоиновую смолу ЭГ-10, а также полифункциональные азотсодержащие смолы типа УП.

Для эффективного действия ЭГ-10 ее подотверждают в составе топлива промотором Рb2O. С помощью адгезивов можно увеличить прочность топлив на 0,1...0,3 МПа и относительную деформацию на 10...15% абс.

В процессе изготовления и эксплуатации зарядов полимеры, составляющие основу ГСВ, подвергаются различного вида воздействиям: механическим, тепловым, кислорода воздуха, света, радиационного излучения и др. При этом происходит окисление, деструкция, структурирование и другие превращения, которые, в конечном счете, ухудшают качество зарядов. Совокупность процессов, происходящих в полимерах, называют старением. Совокупность методов, применяемых с целью повышения устойчивости полимеров в составе РТТ к действию различных факторов в условиях производства и эксплуатации зарядов, называют стабилизацией. Наиболее распространенным методом стабилизации полимеров является введение в их состав (или в состав композиций) специальных компонентов – **стабилизаторов**, снижающих скорость физико-химических процессов, ответственных за старение.

В зависимости от назначения (защиты от конкретного вида воздействия) различают антиоксиданты, антиозонанты, светостабилизаторы, антирады и др.

Практически все синтетические каучуки и пластики, являющиеся полимерной основой ГСВ, содержат антиоксиданты. Это обусловлено тем, что каучуки, особенно с ненасыщенными связями, подвергаются интенсивному окислению даже в условиях хранения при комнатной температуре, а пластики окисляются в условиях переработки при повышенных температурах. Применение антиоксидантов позволяет при необходимости повысить температуру и интенсивность переработки полимеров и топливных масс на их основе.

Учитывая, что большинство процессов старения карбоцепных и некоторых гетероцепных полимеров протекает по радикально-цепному механизму, можно их затормозить, используя следующие пути:

1. Взаимодействие стабилизатора с пероксидным радикалом R00\*. В результате такого взаимодействия замедляется образование гидропероксидов R00H, а, следовательно, снижается скорость генерирования радикалов. Веществами, тормозящими процесс окисления таким путем, являются вторичные ароматические амины, алкилпроизводные фенолов, производные диаминов, аминофенолы и др. Подвижный водород этих соединений легко отрывается и присоединяется к R00\*, обеспечивая обрыв цепи.

2. Разрушение гидропероксидов на неактивные продукты, как правило, не являющиеся свободными радикалами. К числу стабилизаторов, разрушающих гидропероксиды, относятся эфиры фосфористой кислоты, моносульфиды ароматических соединений и другие вещества, содержащие гетероатомы.

3. Введение в полимер веществ, быстро реагирующих с алкильными радикалами. К ним относятся стабильные свободные радикалы, хиноны и полисопряженные системы.

С учетом условий применения стабилизаторов к ним предъявляют следующие требования:

• хорошая растворимость в полимерах;

• низкая летучесть;

• физико-химическая (в том числе гидролитическая, термическая) стабильность при длительном хранении;

• отсутствие отрицательного влияния на процесс отверждения полимеров и композиций на их основе;

• возможно меньший уровень показателей токсичности и пожаро- и взрывоопасности.

Для стабилизации бутилкаучука, бутадиеновых и изопреновых каучуков, являющихся полимерной основой СТТ, применяют, как правило, вещества, действующие по первому пути.

1. Этерификация – сложный многостадийный процесс, включающий проникновение нитрующего агента (нитрующей смеси) в межмакромолекулярное пространство Ц (капиллярная пропитка, диффузия) и собственно реакцию взаимодействия гидроксилов Ц с азотной кислотой. [↑](#footnote-ref-1)
2. На завершающей стадии горения дополнительные тепловые эффекты не могут оказать заметного влияния ни на скорость, ни на характер, ни на направление процесса горения, так как их удельный вес незначителен по сравнению с конечной теплотой взрывчатого превращения пороха. **Чем раньше проявляют себя добавки, тем интенсивнее их влияние**. [↑](#footnote-ref-2)
3. Слоистая структура графита позволяет снизить внешнее трение пороховой массы при формовании изделий. [↑](#footnote-ref-3)
4. В составах, содержащих значительное количество пластификатора по отношению к НЦ, сажа оказывает структурирующее действие, увеличивая при этом вязкость системы. [↑](#footnote-ref-4)
5. Химические гидрид алюминия является очень реакционноспособным веществом. Он энергично (с воспламенением) реагирует с кислородом, бурно разлагается водой и взаимодействует с очень многими органическими и неорганическими веществами. Вследствие высокой химической активности ГА ввод его в состав БТРТ, несмотря на высокую энергетическую эффективность, проблематичен. [↑](#footnote-ref-5)