

УДК 541.11:547.314:547.532

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 1,4-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА

Д. Б. Лемперт, И. Н. Зюзин, А. В. Набатова, А. И. Казаков,
Л. С. Яновский

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, lempert@icp.ac.ru

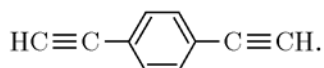
Экспериментально определена стандартная энтальпия образования 1,4-диэтинилбензола, она составила 500.6 ± 6.7 кДж/моль. Расчетным путем установлено, что 1,4-диэтинилбензол имеет относительно высокую температуру адиабатического горения (около 1970 К при давлении 5 атм) и весьма высокую теплоту сгорания в кислороде (42 МДж/кг), поэтому на базе 1,4-диэтинилбензола можно создать эффективный диспергатор твердого топлива, обеспечивающий адиабатическую температуру горения до 2500 К при теплоте сгорания, существенно превышающей значения, которые обеспечивают ранее предложенные для этой цели октоген и другие азиды N-гетероциклов.

Ключевые слова: 1,4-диэтинилбензол, энтальпия сгорания, энтальпия образования, твердое горючее, ракетно-прямоточный двигатель, температура горения.

DOI 10.15372/FGV20190602

ВВЕДЕНИЕ

1,4-диэтинилбензол (ДЭБ) — соединение, содержащее две этинильные группы в количестве 40 % (по массе) и имеющее плотность 1.16 г/см³ [1], должен обладать высокой массовой и объемной теплотой сгорания и, как следствие, представляет практический интерес для его использования в ракетно-прямоточных двигателях:



Можно заранее предположить, что ДЭБ может применяться как для предварительной газификации топлива в газогенераторе ракетно-прямоточного двигателя [2], так и в качестве собственно горючего.

Для определения энергетического потенциала любых компонентов энергоемких композиций, в том числе ракетных топлив, необхо-

димо знать их стандартную энтальпию образования ΔH_f^0 , однако для ДЭБ таких данных в литературе нет. Разумеется, есть много методов оценки ΔH_f^0 , например, по аддитивным вкладам функциональных групп [3], существуют специальные пользовательские программы по расчету ΔH_f^0 веществ в газообразном состоянии, теплоты их сублимации и др. [4–6]. Однако все эти методы и программы не гарантируют надежного результата. Для достоверного анализа энергетических возможностей того или иного компонента необходимо экспериментальное определение его теплоты сгорания и на ее основе — энтальпии образования. Настоящая работа посвящена экспериментальному определению этих основных термохимических величин ДЭБ и на основании полученных данных — исследованию энергетических возможностей ДЭБ как диспергатора горючего твердого топлива в ракетно-прямоточном двигателе.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для надежного определения ΔH_f^0 требуется очень высокая чистота испытуемого продукта. Имевшийся в наличии реактив ДЭБ содержал много продуктов окисления и полимеризации. Нерастворимый полимер (≈ 20 %) удалялся горячим фильтрованием раствора в смеси

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по теме 0089-2014-0019 «Создание высокоэнергетических материалов и технологий для разрабатываемых и перспективных систем» при финансовой поддержке программой Президиума РАН «Фундаментальные основы прорывных технологий в интересах национальной безопасности» (тема «Разработка твердых топлив и горючих для газогенераторов прямоточных...»).

© Лемперт Д. Б., Зюзин И. Н., Набатова А. В., Казаков А. И., Яновский Л. С., 2019.

Результаты экспериментов по определению теплоты сгорания ДЭБ

№ п/п	m_s , г	Q	q_t	q_{HNO_3}	q_{ba}	$-\Delta U_s$, Дж/г	$-\Delta U_c^0$, кДж/моль
		Дж					
1	0.04949	12 524.4	37.8	17.6	10 372.8	42 029.8	5 293.8
2	0.24946	26 684.4	31.2	20.9	16 132.1	42 027.4	5 297.0
3	0.24580	26 792.7	32.0	17.0	16 440.7	41 850.4	5 274.6
4	0.24956	26 654.2	33.7	16.0	16 121.9	41 941.1	5 286.1
5	0.24967	26 711.0	36.0	26.2	16 147.7	41 995.7	5 293.0
6	0.24951	26 691.3	39.1	23.1	16 135.4	41 993.1	5 292.6
7	0.24998	26 669.1	34.3	18.9	16 109.0	41 967.9	5 289.4

хлороформ — гексан (1 : 2 по объему), фильтрат упаривали в вакууме до начала кристаллизации, кристаллизовали при -18°C , перекристаллизовывали из ацетона при -18°C и возгоняли в форвакууме. Чистоту образца ДЭБ проверяли с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C (12 % в CDCl_3 , Bruker Avance III 500) с ручной обработкой электронных копий спектров и с учетом примесей в CDCl_3 . Массовая доля примесей в очищенном образце ДЭБ не превышала 0.5 %. Дополнительным критерием высокой чистоты образцов может служить узкий диапазон температуры плавления ($95.1 \div 95.5^\circ\text{C}$), определенной в открытом капилляре при скорости нагрева $0.4^\circ\text{C}/\text{мин}$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (500.20 МГц): 3.168 с (2H, $\equiv\text{CH}$, $^1J_{\text{CH}}$ 252.2, $^2J_{\text{CH}}$ 49.6 Гц), 7.423 с (4H, Ar, J_{CH} 172.6, 156.1 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (125.78 МГц): 79.19 (2C, $\equiv\text{CH}$), 83.04 ($0.3 \times 2\text{C}$, ArC \equiv , J_{CC} 90 Гц), 122.52 ($0.3 \times 2\text{C}$, $\text{C}_{\text{Ar}}^{1,4}$, J_{CC} 90, 59 Гц), 131.99 (4C, $\text{C}_{\text{Ar}}^{2,3,5,6}$, J_{CC} 59 Гц).

Калориметрическое измерение энергии сгорания ДЭБ выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания АБК-1В конструкции ИХФ РАН [7]. Условия выполнения экспериментов и обработка полученных результатов аналогичны приведенным в работе [8].

Энергия сгорания соединения в условиях бомбы при постоянном объеме рассчитывалась согласно уравнению

$$-\Delta U_s = (Q - q_{\text{HNO}_3} - q_t - q_{ba} - q_{ign})/m_s,$$

где $Q = W\Delta T$ — общее количество тепла, выделившегося в результате опыта, $W = 5436.6 \pm 0.6$ Дж/К — тепловое значение ка-

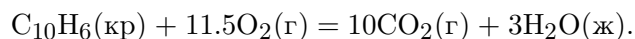
лориметра, ΔT — подъем температуры с поправкой на теплообмен, q_{HNO_3} — поправка на образование азотной кислоты в продуктах реакции сгорания, q_t — энергия сгорания хлопчатобумажной нити, q_{ign} — энергия поджига, q_{ba} — поправка на теплоту сгорания бензойной кислоты, m_s — масса вещества, приведенная к массе в вакууме.

В таблице представлены результаты по энергии сгорания ДЭБ.

Среднее значение теплоты сгорания ДЭБ в стандартных условиях $-\Delta U^0$, рассчитанное с учетом поправки Уошберна [9], равно 5289.5 ± 6.7 кДж/моль.

Погрешность полученных результатов вычисляли по формуле $\sigma = k\sqrt{\sum x^2/[N(N-1)]}$ для 95%-го доверительного интервала, где x — отклонение каждого результата от среднеарифметического, N — число опытов, k — соответствующий коэффициент Стьюдента.

Уравнение реакции сгорания ДЭБ имеет вид



При расчетах ΔH_f^0 ДЭБ использовали следующие значения стандартной энтальпии образования известных соединений: $\Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{г})) = -393.514$ кДж/моль, $\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -285.830$ кДж/моль [10].

По среднему значению ΔU^0 с учетом поправки на работу расширения газов в бомбе ΔnRT были вычислены стандартные энтальпии сгорания и образования ДЭБ:

$$\Delta H_c^0 = -5293.2 \pm 6.7 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_f^0 = 500.6 \pm 6.7 \text{ кДж/моль}.$$

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЭБ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА ТОПЛИВ

В работе [11] рассматривались возможности применения ряда высокоэнтальпийных полиазотистых соединений в качестве диспергирующих компонентов твердых топлив для ракетно-прямоточных двигателей. Для высокой диспергирующей способности компонентов необходимо, чтобы температура при их адиабатическом превращении была достаточно высокой. Было показано, что температура адиабатического превращения T_{ad} (рассчитанная с помощью программы термохимических высокотемпературных равновесий TERRA [12]) при одном из возможных рабочих давлений 5 атм для многих полиазидов, представленных в [11], достигает ≈ 3500 К и превышает T_{ad} применяемого в настоящее время октогена (≈ 3080 К). Следует отметить, что изменение давления очень слабо сказывается на температуре адиабатического превращения: например, для октогена при увеличении давления в диапазоне 5 ÷ 50 атм она растет незначительно — от 3140 до 3265 К, а для ДЭБ этот рост пренебрежимо мал — от 1967 до 1978 К. Однако введение в рецептуру топлив компонентов с высоким содержанием азота, как было в работе [11], практически однозначно приводит к снижению теплоты сгорания (в воздухе) всего топлива, а именно от этой величины в большой мере зависят удельный импульс и, следовательно, дальность полета летательного аппарата. В работе [11] рассматривались соединения следующего элементного состава: C_2N_{10} (5717); C_3N_{12} (6276); C_4HN_{11} (5612); $C_5H_2N_{10}$ (5392); C_7N_{12} (5651); C_6N_{14} (5590); C_7N_{12} (5168); октоген $C_4H_8N_8O_8$ (295.3) и др. (в скобках указаны значения ΔH_f^0 , кДж/кг). Теплота их сгорания лежала в диапазоне $Q = 11.5 \div 16.5$ МДж/кг, а у октогена $Q \approx 9.5$ МДж/кг. Если сравнить эти величины Q со значениями для предельных углеводородов ($Q \approx 43 \div 47$ МДж/кг), которые обычно являются основными компонентами горючих для ракетно-прямоточных двигателей, то разница существенная.

В настоящей работе рассмотрена возможность решить ту же задачу (повышение величины T_{ad} с меньшей потерей в теплоте сгорания) посредством использования в качестве диспергатора не азотсодержащих соединений, пусть даже и с ΔH_f^0 вплоть до 5.5 МДж/кг, а высокоэнтальпийных углеводородов. Таковы-

ми могут стать соединения, содержащие ацетиленовые и/или циклопропановые фрагменты. Первым для решения поставленной задачи был взят ДЭБ с параметрами $T_{ad} = 1963$ К, $Q = 42.0$ МДж/кг (здесь и далее подразумеваем процессы при 5 атм). Значение Q в 2.5 ÷ 3.5 раза выше, чем у октогена и всех других компонентов, описанных в [11], но при этом величина T_{ad} существенно ниже. В настоящее время нет жестких требований к тому, какой минимальной адиабатической температурой горения должен обладать диспергатор (это сильно зависит от других компонентов горючего, наличия металла в композиции, от природы этого металла и пр.), но можно в случае, когда диспергатор представляет собой смесь ДЭБ с другим компонентом, имеющим более высокое значение T_{ad} , создать рецептуры диспергаторов с любым значением T_{ad} (разумеется, лежащим между адиабатическими температурами горения обоих компонентов) в зависимости от поставленной задачи. При этом, если требуемая величина T_{ad} не выше 2500 К, то значение Q этого смесового диспергатора окажется существенно больше, чем это обеспечивалось практически любым из ранее рассмотренных компонентов.

В качестве примера на рис. 1 приведены данные по величинам T_{ad} и Q смесей ДЭБ с октогеном. Наличие лишь 13.6 % ДЭБ в октогене дает $T_{ad} = 2500$ К, но уже $Q = 13.9$ МДж/кг (у индивидуального октогена $Q = 9.5$ МДж/кг). Чем ниже требуется адиабатическая температура горения, тем больше будет теплота сгорания рецептуры, обеспечивающей заданную температуру. Например, при $T_{ad} > 2400$ К достигается $Q = 14.4$ МДж/кг при 16 % ДЭБ, а при $T_{ad} > 2250$ К достигается $Q = 15.8$ МДж/кг при 20 % ДЭБ.

На рис. 1,б в качестве примера приведена смесь ДЭБ с самым высокотемпературным (по значению T_{ad}) компонентом из работы [11] — это 2,4,6-триазидопиридин-3,5-дикарбонитрил (C_7N_{12} , $\Delta H_f^0 = 5168$ кДж/кг), для которого $T_{ad} = 3500$ К, а $Q = 16.1$ МДж/кг. Смесь 60 % C_7N_{12} с 40 % ДЭБ обеспечивает $T_{ad} = 2500$ К при $Q = 26.3$ МДж/кг.

Отметим, что полученный эффект есть следствие введения в рецептуру углеводорода с высокой энтальпией образования, а не просто следствие введения углеводорода с высокой теплотой сгорания. Например, если рассматривать пару полиэтилен + C_7N_{12} (рис. 2),

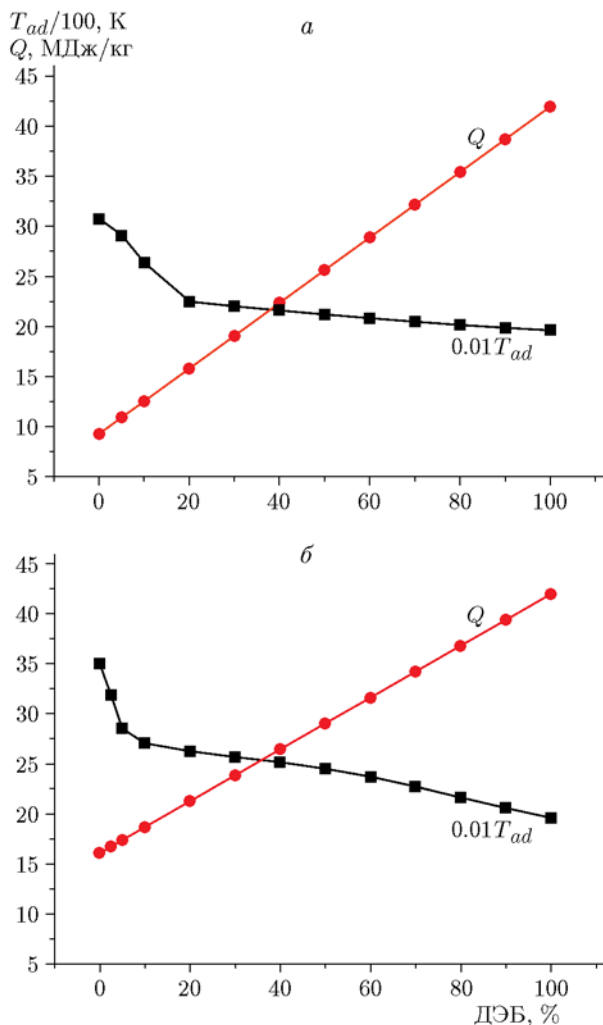


Рис. 1. Температура адиабатического превращения и теплота сгорания смесей ДЭБ с октогеном (а) и C_7N_{12} ($\Delta H_f^0 = 5168$ кДж/кг) (б)

то при $T_{ad} > 2500$ К можно повысить Q до 19.5 МДж/кг, тогда как в смеси с ДЭБ при том же условии $Q \approx 26.3$ МДж/кг.

ВЫВОДЫ

1. Впервые экспериментально определены энтальпии сгорания и образования 1,4-диэтинилбензола: $\Delta H_c^0 = -5293.2 \pm 6.7$ кДж/моль и $\Delta H_f^0 = 500.6 \pm 6.7$ кДж/моль соответственно.

2. Показано, что использование 1,4-диэтинилбензола в качестве компонента твердого топлива позволяет существенно поднять теплоту сгорания рецептур диспергатора при различных минимально допустимых величинах.

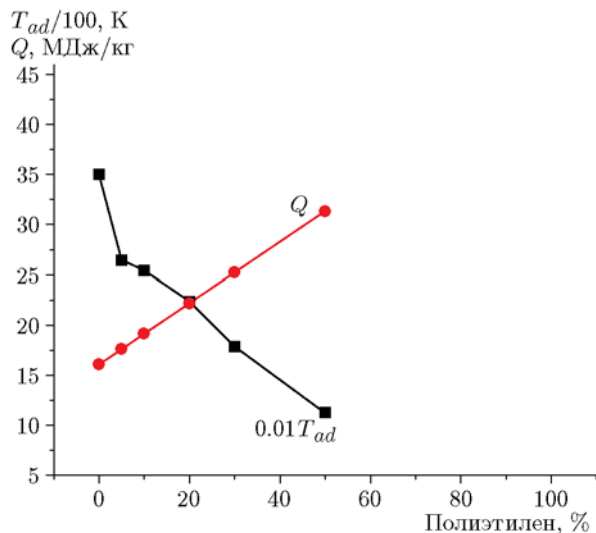


Рис. 2. Температура адиабатического превращения и теплота сгорания смесей полиэтилена с C_7N_{12} ($\Delta H_f^0 = 5168$ кДж/кг)

ЛИТЕРАТУРА

1. Ahmed N. A., Kitaigorodsky A. I., Sirota M. I. Crystal structure of p-diethynylbenzene // Acta Cryst. — 1972. — V. B28, N 9. — P. 2875–2877.
2. Яновский Л. С., Лемперт Д. Б., Разносчиков В. В., Аверьков И. С., Алексеева М. М. Исследование возможности применения высокоэнтальпийных соединений в качестве компонентов твердого топлива // VI Всерос. науч.-техн. конф. «Фундаментальные основы баллистического проектирования», С.-Петербург, 5–10 июня 2018. — СПб.: БГТУ, 2018. — С. 203–204.
3. Кизин А. Н., Дворкин П. А., Рыжова Г. Л., Лебедев Ю. А. Параметры для расчета стандартных энтальпий образования органических соединений в жидкой фазе // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1986. — № 2. — С. 372–375.
4. Gaussian 03, revision D.01. — Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2004.
5. Curtiss L. A., Redfern P. C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory using reduced order perturbation theory // J. Chem. Phys. — 2007. — V. 127. — P. 124105(1–8).
6. Politzer P., Murray J. S., Grice M. E., DeSalvo M., Miller E. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation // Mol. Phys. — 1997. — V. 91. — P. 923–928.
7. Иноземцев Я. О., Воробьев А. Б., Иноземцев А. В., Матюшин Ю. Н. Калориметрия энергоемких соединений // Горение и взрыв. — 2014. — № 7. — С. 260–270.

8. Казаков А. И., Дашко Д. В., Набатова А. В., Степанов А. И., Лемперт Д. Б. Термохимические и энергетические характеристики DNTF и DNFF // Физика горения и взрыва. — 2018. — Т. 54, № 2. — С. 27–38. — DOI: 10.15372/FGV20180203.
9. **Experimental** Thermochemistry. V. 1: Measurement of Heats of Reaction / Ed. F. D. Rossini. — New York: Intersci. Publ. Inc., 1956.
10. **Термические** константы веществ / под ред. акад. В. П. Глушко. — М.: Изд-во АН СССР, 1965.
11. Лемперт Д. Б., Чапышев С. В., Казаков А. И., Плишкин Н. А., Шиховцев А. В., Яновский Л. С. Термохимические и энергетические характеристики ди-, три- и тетраазидозамещенных азинов в качестве газообразующих компонентов твердых топлив для ракетно-прямоточных двигателей // Физика горения и взрыва. — 2019. — Т. 55, № 1. — С. 27–36.
12. **Трусов Б. Г.** Программная система TERRA для моделирования фазовых и химических равновесий // Тез. докл. XIV междунар. конф. по химической термодинамике. — СПб.: НИИХ СПбГУ, 2002. — С. 483–484.

Поступила в редакцию 11.07.2018.

После доработки 05.10.2018.

Принята к публикации 24.10.2018.
