

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАЛОРАЗМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОМ, В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

БАБУК В. А., ЗЕЛИКОВ А.Д., СТРАШЕВСКИЙ Д. Г.

Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова,
190005, г. Санкт-Петербург, ул. 1-я Красноармейская, д. 1

АННОТАЦИЯ. В статье рассмотрена возможность использования малоразмерных наночастиц, стабилизированных полимером, в качестве горючего ракетных топлив. Проведен анализ различных расчетных методов определения характеристик малоразмерных наночастиц. Разработана методика расчетного определения параметров стабилизированных наночастиц. Изложены результаты численного моделирования свойств наночастиц и топлив на их основе. Представлены результаты, свидетельствующие о возможности применения подобных топлив в ракетных двигательных установках. Сделан вывод о целесообразности их использования в двигателях гибридного типа.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нанодисперсный компонент, наночастица, нанотермодинамика, полимерная стабилизация наночастиц, гибридный ракетный двигатель.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из объектов исследования современной науки являются наночастицы, которые используют или предполагают использовать для решения самых разнообразных задач. Широкие перспективы использования подобных объектов можно объяснить тем, что они обладают принципиально новыми свойствами, нехарактерными для традиционных материалов. Одним из потенциальных направлений применения наночастиц является использование их в качестве компонента ракетных топлив [1].

Обычно под наночастицами понимаются частицы размером до сотен нанометров. Однако уникальные свойства проявляются только для частиц из области наименьших размеров (приблизительно менее 10 нм), так называемых малоразмерных наночастиц (далее по тексту под термином «наночастица» следует понимать именно малоразмерные наночастицы). Особенности подобных объектов связаны с изменением характера межмолекулярного взаимодействия микроскопических частиц – микрочастиц (атомов, молекул, ионов) и ростом влияния поверхностных микрочастиц на их характеристики. Не вызывает сомнения тот факт, что при уменьшении размера частицы значительно возрастает вклад «периферийных» микрочастиц в энергетический потенциал подобной частицы. Это открывает возможности для получения объектов с гораздо более высоким запасом энергии в сравнении с классическими энергетическими материалами, использующими химическую энергию. Таким образом, применение нанодисперсных компонентов способно значительно увеличить энергетический потенциал ракетных топлив.

В настоящее время в ракетных топливах широко используются дисперсное металлическое горючее. Очевидно, введение этого горючего в составе малоразмерных наночастиц способно увеличить энергетические возможности топлива. Однако существует ряд проблем, которые препятствуют созданию подобных топлив. Одной из наиболее значимых из них является проблема стабилизации наночастиц. Кроме того, остается открытым вопрос об адекватности описания свойств наночастиц.

В настоящей работе рассматриваются свойства малоразмерных наночастиц, стабилизированных полимером, и определяются условия их оптимального использования как компонента ракетных топлив.

ОПИСАНИЕ МАЛОРАЗМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Учитывая свойства малоразмерных наночастиц, вопрос определения характеристик подобных частиц, по-прежнему, остается актуальным. В настоящее время практически отсутствуют экспериментальные данные об их свойствах (размере, строении, энтальпии образования и пр.). Вследствие этого для определения разнообразных характеристик наночастиц широко применяется компьютерное моделирование, базирующееся на различных методах описания свойств наночастиц, которые можно разделить на две группы: квантово-химические методы и методы, базирующиеся на классической механике [2].

В соответствии с квантово-химическими методами состояние частицы задается волновой функцией $\psi(\vec{r}, t)$, являющейся аналогом уравнения движения в классической механике. Эта функция может быть определена посредством решения фундаментального уравнения квантовой механики – волнового уравнения Шредингера.

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U\Psi, \quad (1)$$

где $\hbar = h/2\pi$, h – постоянная Планка; m – масса частицы; U – внешняя по отношению к частице потенциальная энергия в точке фазового пространства – $\vec{r} (x_1, x_2, \dots, x_n)$.

Точное решение уравнения Шредингера принципиально может быть получено только для водородоподобных частиц, поэтому в рамках квантовой механики разработан целый ряд методов, обеспечивающих описание многоэлектронных атомов и атомных систем. К ним относятся метод Хартри-Фока (RHF, HF), метод функционала плотности (DFT, PBE0) и полуэмпирические методы. В полуэмпирических методах для упрощения решения молекулярного уравнения Шредингера используются приближенные выражения и различные параметры, основанные либо на экспериментальных данных (например, потенциал ионизации), либо не имеющие физического смысла, но обеспечивающие хорошее согласование результатов расчета с экспериментальными данными. Среди полуэмпирических методов можно выделить: метод сильной связи (TBTE) и методы нулевого дифференциального перекрывания (MNDO, MSINDO, AM1, PM3).

В рамках методов, базирующихся на классической механике, электроны в явном виде не рассматриваются, изучается взаимное положение ядер атомов. При этом закономерности поведения данных объектов соответствуют положениям классической механики. Наиболее существенной проблемой данной группы методов является корректное описание межмолекулярного (межатомного) взаимодействия (как правило, используются парные потенциалы взаимодействия и экспериментальные данные). К этим методам относятся: метод молекулярной механики, метод молекулярной динамики и метод нанотермодинамики.

Метод молекулярной механики обеспечивает определение строения и энергии молекулярной системы. Поверхность потенциальной энергии аппроксимируется различными эмпирическими функциями, содержащими параметры, численное значение которых выбирается в согласии с экспериментальными данными. В качестве подобных параметров могут выступать равновесные длины связей и валентные углы, а также силовые постоянные, то есть коэффициенты жесткости упругих сил, связывающих пары атомов [3].

В основе метода молекулярной динамики лежит расчет классических (ньютоновских) траекторий движения взаимодействующих классических частиц в фазовом пространстве их координат и импульсов. Основу метода составляет численное решение классических уравнений Ньютона для системы взаимодействующих частиц.

$$m_i \frac{d^2 x_i(t)}{dt^2} = F_i(x), i = 1, 2, \dots, N, \quad (2)$$

где m_i – масса i -ой частицы; t – время; N – количество частиц; F_i – суммарная сила, действующей на частицу со стороны остальных частиц

$$F_i(x) = -\frac{\partial U(x)}{\partial x_i} + F_i^{in}, \quad (3)$$

где U – потенциал взаимодействия; F_i^{in} – сила взаимодействия частиц с окружающей средой.

В рамках метода нанотермодинамики [4] равновесному состоянию наночастицы соответствует минимум некоторой термодинамической функции, а направление взаимодействия и его скорость определяются знаком и абсолютным значением химического сродства. Отыскание структуры и размера наночастиц базируется на использовании оптимизационной процедуры, в рамках которой для твердого состояния целевой функцией является потенциальная энергия, а для жидкого – энергия Гельмгольца.

В настоящий момент опубликовано большое количество работ, посвященных компьютерному моделированию наночастиц алюминия с использованием вышеуказанных методов [4 – 7]. Для сравнения результатов полученных при использовании различных подходов, они были систематизированы и приведены к одним и тем же физическим величинам:

- энергии атомизации наночастицы

$$E_{at} = \sum_{i=1}^n E_i - E_{np}(n), \quad (4)$$

где n – количество атомов в наночастице; E_i – потенциальная энергия i -го атома; $E_{np}(n)$ – потенциальная энергия наночастицы, состоящей из n атомов.

- удельной энтальпии образования наночастиц при стандартных условиях

$$\Delta H_{f,np}^0 = \Delta H_{f,at}^0 - \frac{E_{at}}{m_{np}}, \quad (5)$$

где $\Delta H_{f,at}^0$ – удельная энтальпия образования атома вещества, из которого состоит наночастица ($\Delta H_{f,Al}^0 = 12,2198$ МДж/кг [8]); m_{np} – масса наночастицы.

Энергия атомизации и удельная энтальпия образования наночастиц Al_{13} представлены в табл. 1.

Таблица 1

Энергия атомизации и удельная энтальпия образования наночастиц Al_{13}

№ п/п	*	Метод / Базисный набор	E_{at} , эВ/нч	$\Delta H_{f,Al_{13}}^0$, МДж/кг	№ п/п	*	Метод / Базисный набор	E_{at} , эВ/нч	$\Delta H_{f,Al_{13}}^0$, МДж/кг
1	[5]	ROHF/STO-3G	25,45	5,22	8	[6]	PBE0/MG3	32,55	3,27
2	[5]	ROHF/3-N21	15,00	8,09	9	[6]	AM1	32,08	3,40
3	[5]	ROHF/6-N31	10,91	9,22	10	[6]	TBTE	39,02	1,49
4	[5]	ROHF/DZV	12,51	8,78	11	[6]	MNDO	17,91	7,29
5	[5]	ROHF/MC	12,62	8,75	12	[6]	MSINDO	23,89	5,65
6	[4]	Нанотерм.	12,76	8,71	13	[6]	MSINDO/ <i>xd</i>	20,33	6,63
7	[6]	PBE0/6-31+G(d)	32,10	3,39	14	[6]	PM3	17,19	7,49

* Источник, содержащий результаты моделирования характеристик наночастиц.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что энергии атомизации Al_{13} , полученные при использовании рассмотренных методов, являются величинами одного порядка. Значения E_{at} , полученные при использовании метода ROHF с базисным набором MC (строка 5, табл. 1) и метода нанотермодинамики (строка 6, табл. 1), находятся в хорошем соответствии между собой. В то же время эти значения в 2,5 раза меньше, чем значения, полученные методом функционала плотности PBE0/MG3 (строка 8, табл. 1), и в 1,3 – 3,1 раз меньше, чем значения, полученные различными полужемпирическими методами (строки 9 – 14, табл. 1).

Полученные результаты затрудняют однозначный выбор в пользу того или иного метода, как самого точного. С одной стороны, схематизация положений квантовой механики в рамках полуэмпирических методов должна приводить к погрешностям при определении характеристик наночастиц, но с другой стороны параметризация этих методов согласована с экспериментальными данными, что должно обеспечивать получение более реалистичных результатов. Очевидно отличие между методами квантовой химии и методами, базирующимися на классической механике (например, метод нанотермодинамики), однако вопрос о возможности с помощью методов первой группы описания наночастиц как больших молекул остается открытым.

Следует также отметить существенное значение точности численного решения. В основе определения рассматриваемых характеристик лежит отыскание полной энергии наночастицы Al_{13} . Эта энергия на несколько порядков больше энергии атомизации. Незначительная погрешность расчета полной энергии (сотые доли процента) может приводить к значительным отличиям в величинах E_{at} , и разброс значений E_{at} (табл. 1) может быть нивелирован.

Тем не менее, проведенный анализ позволяет сделать некоторые предварительные выводы. Использование методов квантовой химии для многоатомных (многоэлектронных) систем не обеспечивает возможность получения *практически значимых результатов*. Характерно, что по мере усложнения базисных наборов в рамках метода Хартри-Фока получаемые результаты стремятся к результатам, полученным при использовании метода нанотермодинамики. Полуэмпирический метод РМ-3, базирующийся на *экспериментальных данных*, также обеспечивает получение близких результатов. Таким образом, существуют основания полагать, что метод нанотермодинамики может служить «инструментом» для оценки характеристик наночастиц, содержащих в своем составе десятки атомов.

СТАБИЛИЗАЦИЯ МАЛОРАЗМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Большой запас энергии наночастиц является причиной высокого значения химического потенциала наночастиц, что делает их чрезвычайно «активными»: они взаимодействуют как между собой, так и с окружающей средой. Для сохранения запаса энергии наночастиц в составе ракетного топлива чрезвычайно важно сохранить их характеристики.

Факторами, способствующими снижению высоких энергетических характеристик наночастиц при «переносе» их в состав ракетных топлив, являются коагуляция наночастиц и взаимодействие наночастиц с окружающей средой. В результате коагуляции наночастиц происходит укрупнение наночастиц и уменьшение их количества в составе ракетного топлива, т.е. снижение его энергетического потенциала. Взаимодействие наночастиц с окружающей средой может иметь различный механизм: физическая адсорбция, химическая адсорбция (хемосорбция) и гетерогенная реакция по всему объему наночастицы; и в зависимости от реализуемого механизма приводить как к незначительному уменьшению запаса энергии наночастиц (физическая адсорбция), так и к разрушению наночастиц (гетерогенная реакция по всему объему наночастицы).

Для сохранения свойств наночастиц необходимо исключить (частично или полностью) влияние указанных выше факторов на свойства наночастиц. Возможными путями обеспечения агрегативной устойчивости (стабилизации) наночастиц являются:

- электростатическая стабилизация наночастиц;
- стерическая (полимерная) стабилизация наночастиц.

Механизм электростатической стабилизации наночастиц реализуется путем ионизации поверхностных атомов наночастиц. Анализ влияния электростатической стабилизации наночастиц на коагуляцию наночастиц проводился в работе [1] и показал, что ионизация поверхностных атомов наночастиц лишь в некоторой степени препятствует коагуляции наночастиц, но не обеспечивает устранение данного фактора, т.е. термодинамическая вероятность коагуляции наночастиц при наличии между ними контакта остается весьма

высокой. В то же время ионизация поверхностных атомов наночастиц не препятствует их взаимодействию с окружающей средой. Таким образом, электростатическая стабилизация наночастиц не обеспечивает агрегативную устойчивость наночастиц.

Механизм стерической (полимерной) стабилизации реализуется путем адсорбции на поверхности наночастиц макромолекул стабилизирующего полимера (боковых функциональных групп), образующих защитный слой [9]. Присоединение макромолекул может осуществляться различными способами. Если цепочки полимера прикреплены к наночастице одним или двумя концами, то их называют «хвостами» или «петлями», соответственно. Макромолекулы, прикрепленные к наночастице несколькими звеньями, называют «эшелонами». Макромолекулы полимера защищают наночастицы от взаимодействия друг с другом и с окружающей средой, при этом степень защиты определяется полнотой покрытия поверхности наночастиц полимером и энергией взаимодействия между поверхностными атомами наночастиц и макромолекулами полимера.

ОПИСАНИЕ МАЛОРАЗМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОМ

Методика определения характеристик малоразмерных наночастиц, стабилизированных макромолекулами полимера, базируется на положениях нанотермодинамики и является развитием методики определения характеристик индивидуальных наночастиц, изложенной в работе [4].

В рамках разработанной методики рассматривается объект, представляющий собой наночастицу, покрытую макромолекулами стабилизирующего полимера (рис. 1).

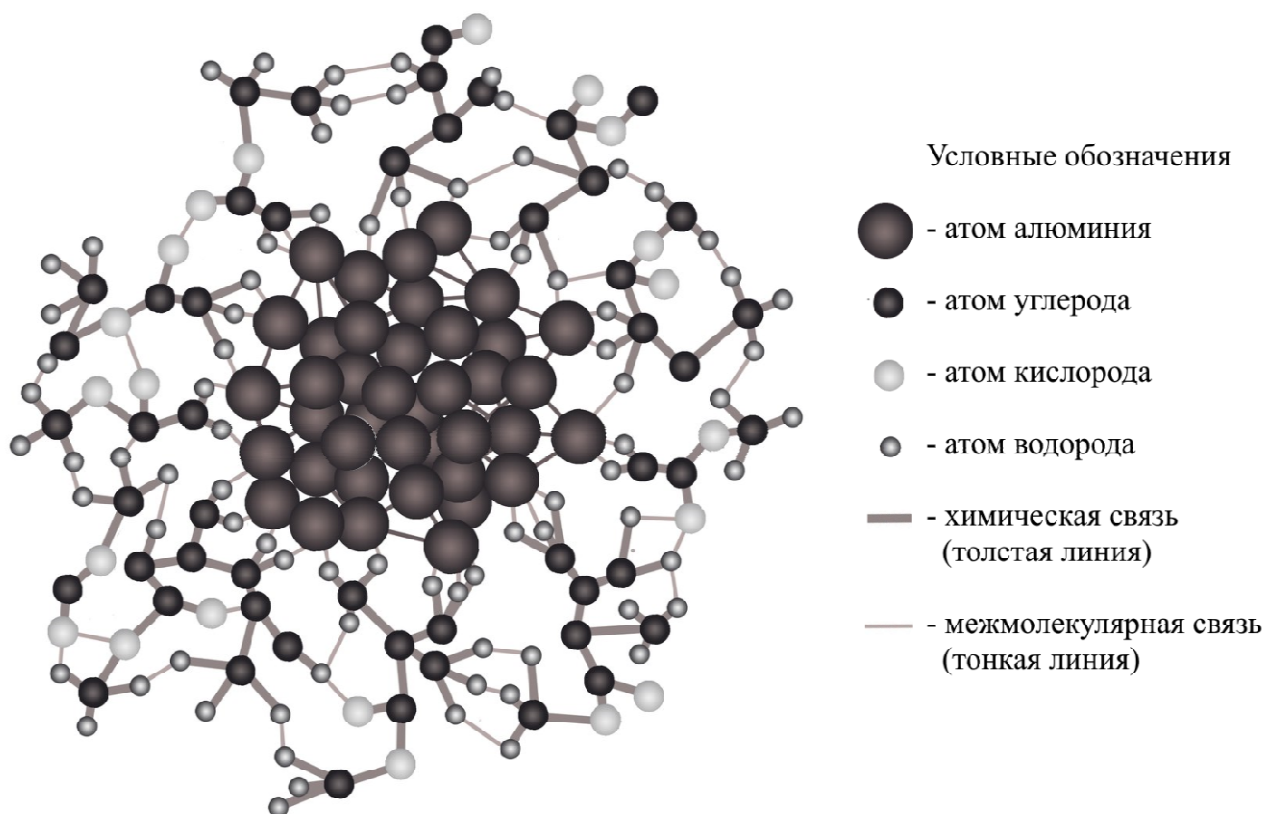


Рис. 1. Схематическое изображение наночастицы Al_{60} , покрытой макромолекулами полиметилметакрилата

В соответствии с положениями нанотермодинамики, условие равновесия такого объекта определяется исходя из минимума некоторой термодинамической функции. Когда речь идет о твердом состоянии, такой функцией является потенциальная энергия, которая может быть вычислена при использовании парных потенциалов взаимодействия, позволяющих определить энергию взаимодействия, как функцию расстояния между атомами. Потенциальная энергия рассматриваемого объекта может быть записана следующим образом

$$U = \sum_i^n \sum_{j>i}^n \varepsilon_{ij}^{np} + \sum_i^n \sum_j^m \varepsilon_{ij}^{np-pol_j} + \sum_i^m \sum_{j>i}^m \varepsilon_{ij}^{pol_{ij}}, \quad (6)$$

где ε_{ij}^{np} – парный потенциал взаимодействия i -го и j -го атомов наночастицы; $\varepsilon_{ij}^{np-pol_j}$ – парный потенциал взаимодействия i -го атома наночастицы и j -го атома макромолекулы полимера; $\varepsilon_{ij}^{pol_{ij}}$ – парный потенциал взаимодействия i -го и j -го атомов макромолекулы полимера; n – количество атомов в наночастице; m – количество атомов в макромолекулах полимера.

Так как рассматриваются в первую очередь наночастицы, взаимодействующей с макромолекулами полимера, а не сами макромолекулы, то используются следующие дополнительные допущения:

- вклад энергии взаимодействия макромолекул полимера между собой в потенциальную энергию рассматриваемого объекта является неизменной величиной;
- учитывается взаимодействие наночастицы только с одним ближайшим («прикрепленным») звеном макромолекулы полимера, а не со всей макромолекулой;
- звено макромолекулы полимера имеет жесткую структуру.

Для описания состояния равновесия наночастицы, покрытой макромолекулами полимера, необходимо решить оптимизационную задачу, заключающуюся в поиске минимального значения целевой функции. Целевая функция с учетом соотношения (6) и принятых допущений имеет следующий вид.

$$U = \sum_i^n \sum_{j>i}^n \varepsilon_{ij}^{np} + \sum_i^n \sum_j^m \varepsilon_{ij}^{np-pol'_j}, \quad (7)$$

где $\varepsilon_{ij}^{np-pol'_j}$ – парный потенциал взаимодействия i -го атома наночастицы и j -го атома «прикрепленного» звена макромолекулы полимера.

Варьируемыми параметрами являются координаты атомов, образующих наночастицу, и координаты, описывающие пространственное положение звеньев макромолекул полимера.

Функциональными ограничениями оптимизационной задачи являются отсутствие пересечений между атомами рассматриваемого объекта (т.е. атомы не могут сближаться на расстояние, меньшее некоторой величины, характерной для каждой пары атомов и зависящей от свойств электронных оболочек рассматриваемых атомов).

С целью обеспечения стабильного выполнения расчета в рамках разработанной методики процедура оптимизации проводится поэтапно и включает следующие этапы: предварительная оптимизация, геометрическая оптимизация и энергетическая оптимизация.

На этапе предварительной оптимизации производится определение количества звеньев макромолекул полимера, которые необходимо разместить на поверхности наночастицы для обеспечения максимально сплошного ее покрытия полимером и задание начального размещения макромолекул полимера на поверхности наночастицы. Максимальное теоретическое количество звеньев макромолекул полимера необходимое для полного покрытия наночастицы первоначально определяется, как отношение площади наночастицы к площади, занимаемой одним звеном макромолекулы полимера. После этого вокруг

наночастицы описывается сфера. Равномерно по поверхности данной сферы распределяются точки. Количество точек соответствует максимальному количеству звеньев макромолекул полимера необходимого для сплошного покрытия данной наночастицы. В сферической окрестности каждой точки располагается звено макромолекулы полимера. Для каждого звена в отдельности рассчитывается энергетически оптимальное положение относительно наночастицы. При этом в качестве целевой функции выступает условие минимума энергии взаимодействия наночастицы и звена макромолекулы полимера, а варьируемыми параметрами являются координаты, определяющие положение звена полимера в пространстве относительно наночастицы.

Этап геометрической оптимизации является промежуточным, необходимым для упрощения проведения расчетов, и заключается в уплотнении объекта, полученного на этапе предварительной оптимизации. Целевой функцией является условие минимума суммы расстояний между атомами наночастицы и звеньями макромолекул полимера, а варьируемыми параметрами – координаты атомов наночастицы и звеньев макромолекул полимера.

На этапе энергетической оптимизации осуществляется определение строения объекта, обеспечивающего минимум целевой функции (7). В качестве варьируемых параметров выступают координаты атомов наночастицы и звеньев макромолекул полимера.

Описанная оптимизационная процедура реализована в среде Mathworks Matlab R2010a. С помощью разработанных программных средств был произведен расчет характеристик наночастиц Al_n , стабилизированных полиметилметакрилатом (ПММА). Для описания взаимодействия атомов наночастицы между собой использовался потенциал Морзе [10], атомов наночастицы и атомов ПММА – потенциал Леннарда-Джонса и правила комбинирования парного потенциала взаимодействия разнородных атомов. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты численного расчета характеристик наночастиц Al_n , стабилизированных полиметилметакрилатом

n	13	15	20	25	30	35	40	45
Число звеньев ПММА	9	10	11	13	14	16	18	20
u_{np}^* , 10^{-18} Дж	-2,055	-2,439	-3,687	-4,919	-6,390	-7,757	-9,074	-10,649
u_{np} , 10^{-18} Дж	-1,900	-2,408	-3,280	-3,533	-4,645	-5,595	-7,004	-7,810
u_{np-pol} , 10^{-18} Дж	-3,220	-3,360	-3,870	-4,120	-4,780	-5,830	-9,780	-11,900
g_{Al}	0,278	0,288	0,329	0,339	0,364	0,369	0,373	0,376
ΔH_f^0 , МДж/кг	-2,613	-2,500	-2,012	-1,525	-1,374	-1,432	-2,175	-2,312

Примечание: u_{np}^* – потенциальная энергия взаимодействия атомов в наночастице (при отсутствии слоя полимера), u_{np} – потенциальная энергия взаимодействия атомов в наночастице (при наличии слоя полимера), u_{np-pol} – потенциальная энергия взаимодействия атомов наночастицы и атомов звеньев макромолекул полимера, g_{Al} – массовая доля металла, ΔH_f^0 – энтальпия образования стабилизированных полимером наночастиц.

Полученные результаты показывают, что в результате взаимодействия между наночастицей и слоем стабилизирующего полимера потенциальная энергия наночастицы уменьшается, что свидетельствует о разуплотнении наночастицы. Она становится более рыхлой. Величина потенциальной энергии взаимодействия атомов наночастицы и атомов звеньев макромолекул полимера в 1,5 – 1,7 раз больше, чем потенциальная энергия наночастицы. При этом, чем больше наночастица, тем меньше отличие указанных величин. Использование полимерной стабилизации приводит к уменьшению содержания металла в частицах. Это содержание растет при увеличении количества атомов металла (размера частицы).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СОСТАВЕ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

Характеристики двигательных установок в значительной мере определяются свойствами используемого топлива, важнейшими из которых являются плотность его компонентов, температура продуктов сгорания и их молекулярный вес. Для выявления наиболее эффективных топлив необходимо рассматривать такие комбинации компонентов, которые имеют большую исходную плотность, обеспечивают протекание химического взаимодействия с наибольшим тепловыделением и дают продукты сгорания с возможно меньшим молекулярным весом.

Одним из возможных вариантов применения рассматриваемых наночастиц является вариант с использованием в составе ракетного топлива металлических малоразмерных наночастиц. Как было показано ранее, эти частицы обладают значительным избытком энергии. Вследствие этого может быть достигнуто увеличение энергетического потенциала топливной композиции. В качестве связующего при этом целесообразно использовать полимерные соединения, выполняющие также функцию стабилизатора наночастиц.

При создании топлива необходимо учитывать специфику использования нанодисперсного компонента. Она определяется следующими факторами:

а) Количество атомов в составе наночастицы. От этого количества зависит значение избытка энергии, обусловленного некомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов наночастиц.

б) Тип полимера-стабилизатора и его структура. Полимер должен обладать приемлемыми энергетическими характеристиками как горючее и быть приемлемым компонентом топлива для обеспечения его эксплуатационных свойств. Кроме того, необходимо учитывать, что полимер оказывает влияние на энергетические характеристики наночастицы, стабилизированной полимером.

в) Массовая доля наночастиц в составе топлива. Увеличение этой доли приводит к увеличению энергетического потенциала топлива.

Принципиально возможно создание двух различных типов топлива на основе нанодисперсного компонента:

- смесевое твердое ракетное топливо (СТРТ) на основе нанодисперсного компонента;
- гибридное ракетное топливо с твердым горючим на основе нанодисперсного компонента.

В состав СТРТ на основе нанодисперсного компонента входят следующие основные компоненты: горючее (включающее нанодисперсный компонент с полимером-стабилизатором), дисперсный окислитель. Следует подчеркнуть, что полимер выполняет функции связующего в составе топлива. Однако, учитывая, что массовая доля полимера в составе стабилизированных наночастиц достаточно велика (см. табл. 2), создание топлива с высокими энергетическими характеристиками становится неразрешимой задачей. В целом, можно сделать вывод, что использование в составе СТРТ нанодисперсного металлического горючего, стабилизированного полимером, нецелесообразно.

В гибридных ракетных двигателях (ГРД) компоненты находятся в различных агрегатных состояниях. При использовании нанодисперсного компонента в составе ГРД прямой схемы (твердое горючее, жидкий окислитель) наночастицы и полимер-стабилизатор составляют основу твердого компонента, размещаемого в виде заряда непосредственно в камере сгорания, жидкий компонент располагается отдельно. Следует отметить, что рассматриваемые частицы, благодаря своим свойствам, предоставляют широкие технологические возможности для создания подобного заряда.

Для оценки характеристик гибридного топлива на базе нанодисперсного компонента был произведен термодинамический расчет для гибридного топлива на базе нанодисперсного компонента (твердое горючее – наночастицы алюминия,

стабилизированные ПММА; жидкий окислитель – кислород) и гибридного топлива аналогичного состава, но без нанодисперсного компонента – (твердое горючее – микродисперсные частицы алюминия и ПММА; жидкий окислитель – кислород). В результате расчетов были определены параметры продуктов сгорания в камере и величина удельного импульса тяги, некоторые из полученных результатов приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Результаты термодинамического расчета ГРД с топливом
на базе нанодисперсных компонентов**

n	$g_{ок}^*$	T_0, K	T_a, K	$J_{уд}, м/с$	$\Delta J_{уд}, \%$
13	0,53	4142,4	2622,0	2923,8	1,38
15	0,51	4126,1	2512,2	2927,9	1,72
20	0,49	4231,2	2606,1	2949,7	2,49
25	0,48	4287,7	2654,8	2978,9	3,57
30	0,46	4305,8	2656,1	2982,8	3,84
35	0,46	4312,8	2670,4	2977,6	3,61
40	0,48	4310,1	2718,2	2926,2	1,56
45	0,48	4303,8	2714,0	2916,2	1,21

Примечания:

1. Представленные результаты получены для наночастиц максимально плотно покрытых монослоем полимера.

2. $g_{ок}$ – массовая доля жидкого кислорода в составе топлива, * – содержание выбиралось из условия обеспечения максимального значения удельного импульса тяги. T_0 – температура в камере сгорания, T_a – температура на срезе сопла, $J_{уд}$ – удельный импульс тяги при степени расширения по давлению 200/1, $\Delta J_{уд}$ – прибавка удельного импульса тяги по сравнению с гибридным топливом аналогичного состава без наноразмерных компонентов.

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что использование нанодисперсных компонентов в составе гибридных топлив позволяет увеличить удельный импульс тяги ГРД. При этом эффект от использования нанодисперсных компонентов зависит от количества атомов, входящих в состав наночастицы, и достигает максимальных значений для наночастиц Al_{30} . Подобный характер зависимости связан со следующими обстоятельствами. С одной стороны, при увеличении количества атомов в наночастице происходит уменьшение массовой доли стабилизирующего полимера, а с другой – уменьшение энтальпии металлического «ядра» стабилизированных наночастиц.

Количество вещества полимера необходимое для стабилизации наночастиц может отличаться от рассматриваемого как в большую, так и в меньшую сторону в зависимости от геометрии соединения звеньев полимера между собой. Для повышения энергетических возможностей рассматриваемой системы необходимо формирование устойчивой структуры полимерного соединения, обеспечивающей стабилизацию наночастиц при минимальном количестве вещества полимера.

Отметим значительный уровень температуры продуктов сгорания в камере двигателя, который приводит к необходимости решения проблемы тепловой защиты двигателя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что использование малоразмерных наночастиц металла, стабилизированных полимером, в качестве твердого горючего ГРД обеспечивает значимый рост энергетических возможностей гибридных топлив. Прирост величины удельного импульса тяги гибридных топлив на базе наноразмерных компонентов в сравнении с топливами аналогичного состава без наноразмерных компонентов составляет величину порядка 4 %. Стабилизирующий полимер в составе гибридных топлив выполняет не только защитные, но технологические функции, обеспечивая возможность создания заряда горючего.

Энергетические характеристики топлива базе наночастиц зависят от типа полимера и способа его нанесения на поверхность частиц. Необходимо продолжить исследования с целью отыскания условий создания нанодисперсных компонентов оптимального состава.

Целесообразно проведение исследований с целью разработки принципов технологии создания наночастиц, стабилизированных полимером, и зарядов твердого горючего для ГРД на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабук В. А., Салимуллин Р. М., Зеликов А. Д., Ванеева О. В. Принципы использования малоразмерных наночастиц в составе высокоэнергетических материалов // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13, № 3. С. 356-362.
2. Ибрагимов И. М., Ковшов А. Н., Назаров Ю. Ф. Основы компьютерного моделирования наносистем. СПб.: Изд-во «Лань», 2010. 384 с.
3. Буркерт У., Эллингджер Н. Молекулярная механика / пер. с англ. В. С. Матрюкова. М.: Мир, 1986. 364 с.
4. Бабук В. А., Зеликов А. Д., Салимуллин Р. М. Нанотермодинамика как инструмент описания малоразмерных объектов естественного мира // Журнал технической физики. 2013. Т. 83, № 2. С. 1-7.
5. Бабук В.А., Ванеева О.В., Зеликов А.Д. Анализ расчетных методов определения характеристик малоразмерных объектов естественного мира // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14, № 3. С. 350-357.
6. Schultz N. E., Staszewska G., Staszewski P., Truhlar D. G. Validation of theoretical methods for the structure and energy of aluminum clusters // Journal of Physical Chemistry B, 2004, vol. 108, iss. 15, pp. 4850-4861.
7. Li Zh. H., Jasper A. W., Truhlar D. G. Structures, rugged energetic landscapes, and nanothermodynamics of Al_n ($2 \leq n \leq 65$) particles // Journal of the American Chemical Society, 2007, vol. 129, iss. 48, pp. 14899-14910.
8. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Том 1 / под. ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1971. 266 с.
9. Бабук В. А., Зеликов А. Д. Наноконпоненты как источник повышения энергетического потенциала химических топлив // Известия Российской академии ракетных и артиллерийских наук. 2016. № 4(94). С. 120-125.
10. Girifalco L. A., Weizer V. G. Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals // Physical Review, 1959, vol. 114, no. 3, pp. 687-690.

THE USE OF FINE NANOPARTICLES STABILIZED BY POLYMER AS A COMPONENT OF ROCKET PROPELLANT

Babuk V. A., Zelikov A. D., Strashevskiy D. G.

Baltic State Technical University «VOENMEH» named after D.F. Ustinov, St. Petersburg, Russia

SUMMARY. The possibility of using fine nanoparticles stabilized by polymer as fuel for rocket propellant is considered in the paper. The analysis of various calculation methods for determining the characteristics of fine nanoparticles: quantum-chemical methods (Hartree-Fock method, density functional method, semi-empirical methods) and methods based on classical mechanics (molecular mechanics method, molecular dynamics method, nanothermodynamics method) is carried out. The results obtained for Al_{13} nanoparticles using various methods are systematized, they made it possible to obtain some characteristics (nanoparticle atomization energies and specific enthalpy of nanoparticle formation under standard conditions). The comparison of these values shows that the method of nanothermodynamics can serve as an "instrument" for calculation the characteristics of nanoparticles consisting of dozens of atoms. It is noted that the coagulation of nanoparticles and the interaction between nanoparticles and the environment contribute to a decrease in the energetic characteristics of nanoparticles in their practical application. The possibility of electrostatic and polymer stabilization of nanoparticles is considered. It is shown that electrostatic stabilization does not eliminate the influence of negative factors. The technique for calculating the characteristics of nanoparticles stabilized by macromolecules of the polymer has been developed. This technique is based on the postulates of nanothermodynamics and consists in determining the structure of a nanoparticle that provides a minimum of the objective function. The objective function depends on the interaction energy of the nanoparticle atoms with each other and with the macromolecules of the polymer. The software based on this technique is realized. The results of numerical simulation of the properties of nanoparticles, which show the type of the dependence of the energetic characteristics of nanoparticles on the number of atoms in the nanoparticle, are presented. Features related to the use of nanosized components in the rocket fuels are considered. The inexpediency of using a composite solid propellant in connection with the high mass fraction of the stabilizing polymer has been revealed. The thermodynamic calculation of hybrid propellants based on the nanosized component (solid fuel – fine aluminum nanoparticles stabilized by

polymethylmethacrylate (PMMA); liquid oxidizer – oxygen) and hybrid fuel of the same composition, but without the nanosized component (solid fuel – microsized aluminum particles and PMMA, liquid oxidizer – oxygen) was carried out. The analysis of the results shows that the use of nanosized components makes it possible to increase the specific impulse of hybrid rocket motors. The conclusion about the expediency of using propellants based on fine metal nanoparticles stabilized by macromolecules of the polymer in hybrid rocket motors is made.

KEYWORDS: nanodispersed component, nanoparticle, nanothermodynamics, polymeric stabilization of nanoparticles, hybrid motors.

REFERENCES

1. Babuk V. A., Salimullin R. M., Zelikov A. D., Vaneeva O. V. Printsipy ispol'zovaniya malorazmernykh nanochastits v sostave vysokoenergeticheskikh materialov [Principles of using fine nanoparticles in high-energy materials] *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2011, vol. 13, no. 3, pp. 356-362.
2. Ibragimov I. M., Kovshov A. N., Nazarov Yu. F. *Osnovy komp'yuternogo modelirovaniya nanosistem* [Fundamentals of computer simulation of nanosystems]. St. Petersburg: Lan' Publ., 2010. 384 p.
3. Burkert U., Allinger N. L. *Molecular Mechanics*. American Chemical Society, Washington, D C, 1982.
4. Babuk V. A., Zelikov A. D., Salimullin R. M. Nanothermodynamics as a tool to describe small objects of nature. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 58, no. 2, pp. 151-157. <https://doi.org/10.1134/S1063784213020023>
5. Babuk V. A., Vaneeva O. V., Zelikov A. D. Analiz raschetnykh metodov opredeleniya kharakteristik malorazmernykh ob"ektov estestvennogo mira [The analysis of calculated methods of definition of characteristics of small size objects of the natural world]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2012, vol. 14, no. 3, pp. 350-357.
6. Schultz N. E., Staszewska G., Staszewski P., Truhlar D. G. Validation of theoretical methods for the structure and energy of aluminum clusters. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, vol. 108, iss. 15, pp. 4850-4861. doi: 10.1021/jp0370223
7. Li Zh. H., Jasper A. W., Truhlar D. G. Structures, rugged energetic landscapes, and nanothermodynamics of Al_n ($2 \leq n \leq 65$) particles. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, vol. 129, iss. 48, pp. 14899-14910. doi: 10.1021/ja073129i
8. *Termodinamicheskie i teplofizicheskie svoystva produktov sgoraniya. Tom 1* [Thermodynamic and thermophysical properties of combustion products. Volume 1]. Pod. red. V.P. Glushko. Moscow: VINITI Publ., 1971. 266 p.
9. Babuk V. A., Zelikov A. D. Nanokomponenty kak istochnik povysheniya energeticheskogo potentsiala khimicheskikh topliv [Nanocomponents as a source of increasing of the energy potential of chemical propellants]. *Izvestiya Rossiyskoy akademii raketnykh i artilleriyskikh nauk* [Izvestiya Rossiiskoi Akademii Rocket and Artillery Sciences], 2016, no. 4(94), pp. 120-125.
10. Girifalco L. A., Weizer V. G. Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals. *Physical Review*, 1959, vol. 114, no. 3, pp. 687-690. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.114.687>

Бабук Валерий Александрович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой АЗ, БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова, тел. +7(921) 311-31-49, e-mail: babuk@peterlink.ru

Зеликов Артем Дмитриевич, младший научный сотрудник кафедры АЗ, БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова, тел. +7 (950) 030-01-63, e-mail: artemdmitrievi4@yandex.ru

Страшевский Даниил Геннадьевич, магистрант, БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова, тел. +7 (953) 351-72-52, e-mail: strashev@yandex.ru