

К зарядам, применяемым в нефтяных скважинных системах, предъявляют повышенные требования, связанные с улучшением эксплуатационных характеристики, в том числе по термостойкости. При разработке предлагаемых составов помимо достижения требуемого уровня термостойкости исходили также из необходимости обеспечения повышенных энергетических характеристик в сравнении с ранее разработанными составами на основе термопластичного связующего и моноокислителей (перхлората аммония - ПХА и перхлората калия - ПХК) или их смесей [1-5]. По результатам проведенных термодинамических расчетов были определены границы содержания отдельных компонентов для обеспечения заданных энергетических характеристик композиций. В табл. 1 и 2 приведены значения работоспособности («силы» фрасч.), температуры горения Трасч. и объема газообразных продуктов Vг.ф. предлагаемых составов, рассчитанные для постоянного объема и при давлении P = 100 МПа. Согласно полученным расчетам введение в состав на основе ПХА малых количеств нитрамина (от 5 до 15%) способствует увеличению «силы» фрасч. более чем на 20% при сохранении температуры горения Трасч. состава и объема продуктов сгорания Vг.ф. в пределах допустимых значений (табл. 1).

Таблица 1 - Влияние содержания наполнителя на термодинамические характеристики Бинарный наполнитель Соотношение компонентов, % фрасч., кДж/кг Трасч., К Vг.ф.·10<sup>2</sup>, л/кг ПХА/нитрамин 70/0 70/10 70/15 75/0 75/5 75/10 855,3 1039,3 1147,9 836,3 1045,7 1130,8 1855,2 2411,2 2775,5 2105,2 2438,5 2816,9 6,78 8,3 9,2 7,43 8,4 9,2 Замена части ПХА на нитрамин (до 75% масс.) в составах, при 80%-ом содержании наполнителя, приводит к увеличению «силы» (до 13%), при этом температура горения Трасч. и объем газообразных продуктов Vг.ф. остаются в пределах допустимых значений при любом соотношении ПХА-нитрамин. В высоконаполненных составах (содержание наполнителя 85%) замена ПХА на нитрамин от 30 до 80% масс. обеспечивает требуемые показатели по всем рассматриваемым характеристикам - фрасч., Трасч. и Vг.ф. (табл. 2).

Таблица 2 - Влияние соотношения компонентов наполнителя на термодинамические характеристики Содержание наполнителя Соотношение компонентов, % фрасч., кДж/кг Трасч., К Vг.ф.·10<sup>2</sup>, л/кг ПХА/ нитрамин 80% 80/0 75/5 70/10 60/20 50/30 40/40 30/50 20/60 10/70 5/75 924,7 1045,7 1039,6 1035,6 1022,9 1018,4 1005,7 1001,2 988,9 982,9 2452,0 2442,2 2412,2 2351,0 2293,4 2239,0 2188,0 2140,3 2096,2 2075,7 8,26 8,36 8,32 8,22 8,12 8,02 7,91 7,8 7,72 7,67 ПХА/ нитрамин 85% 85/0 80/5 75/10 65/20 55/30 45/40 35/50 25/60 15/70 5/80 1009,6 1127,2 1131,4 1120,0 1116,9 1112,7 1099,4 1094,9 1089,2 1075,2 2867,7 2858,3 2818,0 2739,7 2665,1 2594,1 2527,0 2463,5 2403,6 2347,0 9,09 9,2 9,19 9,1 9,0 8,9 8,79 8,68 8,57 8,46 Кроме того, замена части перхлоратного наполнителя на нитрамин обеспечивает уменьшение количества агрессивных газообразных продуктов сгорания, что имеет немаловажное значение при рассмотрении возможности применения таких составов в ствольных системах. Проведенный

термодинамический расчет позволил обозначить границы содержания компонентов бинарного наполнителя (окислитель-нитрамин) и можно определить условиями: 1. Введение нитрамина в наполнитель целесообразно в количестве 5-10% масс. при содержании ПХА 70-75%; 2. Замена части ПХА на нитрамин оптимально в пределах 40-50% , с учетом стехиометрического соотношения, в высоконаполненных составах (при содержании бинарного наполнителя 80-85%) на основе термопластичного связующего. Термический анализ является наиболее быстрым и доступным способом первоначальной оценки термической стабильности разрабатываемых композиций. Кроме того, характеристики термического разложения играют важную роль в процессе воспламенения и горения пороховых составов. В связи с чем, с целью оценки термической совместимости выбранных компонентов методами дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) и термогравиметрическим анализом (ТГА) на современном оборудовании METTLER TOLEDO были исследованы композиции на основе бинарного наполнителя ПХА-нитрамин при различном соотношении. В процессе опытов навески исследуемых составов массой до 5 мг нагревали от комнатной температуры до 250°C со скоростью 10°C/мин в кислородной среде. В табл. 3 представлены значения температур начала разложения Траз., начала интенсивного разложения Ти.раз., максимальной температуры разложения Тmax и энтальпии разложения ΔH композиций на основе наполнителя ПХА-нитрамин при оптимальном, с точки зрения термодинамических расчетов, их соотношении. Таблица 3 – Значения термических характеристик бинарных композиций Наполнитель Траз., 0С Ти.раз., 0С Тmax, 0С ΔH, кДж/кг ПХА/нитрамин

ПХА/нитрамин	Траз., 0С	Ти.раз., 0С	Тmax, 0С	ΔH, кДж/кг
35/50	209,65	229,29	211,05	230,79
70/15	204,41	261,62	205,09	292,87
75/10	201,69	264,55	203,94	290,48

218,13 237,09 86,18 185,04 ПХА/нитрамин 70/15 204,41 261,62 205,09 292,87 206,91 - 55,54 - ПХА/нитрамин 75/10 201,69 264,55 203,94 290,48 210,63 - 64,54 - Проведенный анализ показал, что температура начала разложения рассмотренных композиций несколько ниже температуры разложения состава на основе ПХА (Ти.раз. = 2300С) и определяется температурой разложения менее стойкого индивидуального компонента. Термическую совместимость выбранных компонентов также проводили оценкой температуры, при которой наблюдалась 1%-ая потеря веса (Тw1%); оценкой потери веса при температуре начала разложения (WТраз.) и температуре начала интенсивного разложения (WТи.раз.). Согласно полученным данным (табл. 4), у всех рассмотренных композиций на основе бинарного наполнителя 1%-ая потеря веса наблюдается при одинаковой температуре, но можно отметить, что у смеси, содержащей 75% ПХА и 10% нитрамина она несколько выше. У композиции, содержащей меньшее количество нитрамина, зафиксированы наименьшие значения потерь в весе при температурах начала разложения, интенсивного разложения и максимальной температуре разложения. С увеличением содержания нитрамина наблюдается увеличение значения убыли массы W при всех наблюдаемых температурах.

Анализируя полученные результаты можно сказать, что практически у всех рассмотренных композиций температура разложения лежит в области температур разложения индивидуальных компонентов, т.е. определяющей стадией разложения составов на основе бинарного наполнителя и термопластичного связующего по данным ТА является распад менее стойкого компонента.

Таблица 4 – Убыль массы смесей по температурам

Соотношение компонентов, % Tw1%, 0С	Убыль массы по температурам WТраз., % WТи.раз., % WТmax, %
ПХА/нитрамин 0/85	204,11 1,5 7,27 29,4
ПХА/нитрамин 35/50	204,91 2,26 2,38 10,15
ПХА/нитрамин 70/15	202,99 1,31 1,58 3,68
ПХА/нитрамин 75/10	207,10 0,85 8,52 1,14 8,81 2,27

Таким образом, проведенные исследования можно свести к заключению о термической совместимости выбранных компонентов, определению оптимальных соотношений компонентов в бинарном наполнителе (окислитель-нитрамин), коррелирующих с термодинамическими характеристиками, и показать принципиальную возможность создания термостойких композиций с повышенным уровнем высокоэнергетических характеристик на основе бинарного наполнителя.