

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ИНЕРТНОМ СВЯЗУЮЩЕМ

© Ю. М. Милёхин, А. А. Коптелов\*, А. А. Рогозина, Н. И. Шишов

Федеральный центр двойных технологий «Союз»,  
140090, Московская обл., г. Дзержинский, ул. Академика Жукова, д. 42

\* E-mail: aakoptelov@gmail.com

Поступила в Редакцию 3 июня 2019 г.

После доработки 20 августа 2019 г.

Принята к публикации 29 августа 2019 г.

*Приведены результаты исследования кинетики термического разложения вулканизированной смесевой энергетической композиции К-2, основными компонентами которой являются перхлорат аммония, октоген, алюминий и инертное связующее — высокомолекулярный цис-полибутадиен, пластифицированный трансформаторным маслом. В опытах с открытыми тиглями в образцах последовательно реализуются процессы испарения пластификатора, термического разложения октогена и перхлората аммония. Зависимость энергии активации  $E$  от степени превращения  $\alpha$  имеет сложный характер: ее минимальное значение ( $65 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) соответствует испарению пластификатора, максимальное ( $192 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  при  $\alpha \approx 0.27$ ) — разложению октогена. При любом ограничении свободного выхода продуктов разложения (упаковка образцов в алюминиевую фольгу или их герметизация) реакции протекают в «самогенерируемой» атмосфере, характер разложения К-2 изменяется. Для образцов в фольге экзотермический пик октогена на кривой ДСК смещается в сторону высоких температур, максимум энергии активации ( $182 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) соответствует  $\alpha \approx 0.45$ , убыль массы образцов К-2 завершается при более низких температурах. Причины такой трансформации картины разложения К-2 обсуждаются в работе.*

Ключевые слова: энергетический материал; термический анализ; энергия активации; тепловой эффект

DOI: 10.1134/S0044461819120077

Твердые ракетные топлива и взрывчатые вещества с полимерной матрицей относятся к энергетическим композиционным материалам. Исследование кинетики термического разложения таких материалов позволяет получить информацию, необходимую для прогнозирования их термической стабильности в различных условиях теплового воздействия, оценки допустимых сроков хранения, расчета параметров теплового взрыва. Данные о кинетике необходимы также для описания процессов миграции пластификаторов и других низкомолекулярных компонентов, входящих в состав энергетических композиций.

Большинство работ, опубликованных в последние годы и посвященных термическому разложению энергетических систем, содержащих одновременно октоген (НМХ) и перхлорат аммония (АР), касается в основном композиций на активных связующих (способных к самостоятельному горению). К числу таких композиций относятся, например, ракетные топлива типа НЕРЕ, пластифицированные нитроэффирами.

Для описания одностадийной реакции термического разложения любых веществ в большинстве случаев используется кинетическое уравнение Аррениуса:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha),$$

где  $\alpha$  — степень конверсии;  $t$  — время;  $A$  — предэкспоненциальный множитель;  $E$  — энергия активации;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $f(\alpha)$  — дифференциальная функция, характеризующая тип реакции («реакционная модель»).

Кинетическая триада —  $E$ ,  $A$ ,  $f(\alpha)$  — минимально необходимый набор характеристик для описания термического разложения материалов в заданных условиях теплового воздействия.

К основным методам исследования кинетических параметров термического разложения относятся методы термического анализа — динамическая и изотермическая термогравиметрия (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). В опытах ТГА и ДСК используются образцы массой ~1 мг и размерами ~1 мм. При этом снижается вероятность искажения кинетической информации за счет диффузии продуктов разложения и неравномерности температурного поля, характерной для объектов больших размеров.

Кратко рассмотрим результаты определения кинетических параметров энергетических композиций на основе НМХ и АР, представленные в литературных источниках [1–15]. Методы обработки экспериментальных данных, использованные в этих работах, рекомендованы Международной конфедерацией термического анализа и калориметрии (ИСТАС). Необходимо заранее отметить, что во многих цитируемых ниже работах отсутствуют данные о значениях предэкспоненциального множителя и функции  $f(\alpha)$ , поскольку при расчете энергии активации чаще всего использованы «безмодельные» (model free) методы.

В работе [1] методами ТГА и ДСК исследована композиция, содержащая октоген, триаминотриротензол (ТАТВ) и полимерное связующее Viton А. Массовое содержание связующего — 10%, содержание НМХ изменялось от 10 до 90%. Опыты проводили при скоростях нагрева  $b = 10, 20$  и  $30$  град·мин<sup>-1</sup>. Рассчитанные в этой работе методом Озава–Флинна–Уолла (OFW) энергии активации  $E$  имеют неправдоподобно высокие значения — от 1035 до 1290 кДж·моль<sup>-1</sup>, что является следствием использования высоких скоростей нагрева.

В работе [2] для взрывчатого вещества PBXN-9, содержащего 92.8% НМХ, 1.9% полиакрилатного эластомера Nyltemp и 5.3% пластификатора — диоктилдипата (DOA), в температурном интервале разложения октогена значения  $E$  составили от 141 до 195 кДж·моль<sup>-1</sup>. Опыты проводили при скоростях на-

грева от 0.25 до 2.0 град·мин<sup>-1</sup>. Реакционная модель  $f(\alpha)$  представлена в форме Prout–Tomppkins.

Для состава пластического взрывчатого вещества (PBX), содержащего НМХ (80%) и связующее НТРВ (полибутадиен с концевыми гидроксильными группами) с пластификатором DOA, по данным ТГА найдены следующие значения энергии активации при различных методах обработки данных [3]: метод Киссинджера — 190.4 кДж·моль<sup>-1</sup>, метод OFW — 202.1 кДж·моль<sup>-1</sup>, метод Akahira–Sunose — 205.6 кДж·моль<sup>-1</sup>, изоконверсионный изотермический метод — 186.9 кДж·моль<sup>-1</sup>. Величины  $E$ , полученные этими же методами для чистого октогена (360–368 кДж·моль<sup>-1</sup>), кажутся нам существенно завышенными по причине использования в опытах относительно высоких скоростей нагрева (от 2 до 16 град·мин<sup>-1</sup>). Близкие значения  $E$  для чистого НМХ с размерами частиц 125 и 350 мкм (соответственно 330 и 420 кДж·моль<sup>-1</sup>) получены также методом ДСК при  $b = 5–20$  град·мин<sup>-1</sup> в работе [7].

Состав PBX, содержащий НМХ (78%) и связующее НТРВ, пластифицированное DOA, исследован методом ДСК при  $b = 5–20$  град·мин<sup>-1</sup> [11]; при обработке результатов измерений методом Киссинджера получены значения  $E$  и  $\ln A$ , равные соответственно 170.1 кДж·моль<sup>-1</sup> и 37.44 мин<sup>-1</sup>.

Большое число работ посвящено определению кинетических параметров термического разложения энергетических композиций на основе перхлората аммония. В работе [9] для состава АР/НТРВ (78/22%) при скоростях нагрева 10–45 град·мин<sup>-1</sup> методом ДСК получены значения  $E = 134.5$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $A = 2.04 \cdot 10^{10}$  с<sup>-1</sup> (метод расчета OFW) и  $E = 126.2$  кДж·моль<sup>-1</sup> (метод Киссинджера). Существенный рост энергии активации (от 127.1 до 155.4 кДж·моль<sup>-1</sup>) в составе АР/НТРВ наблюдался при введении каталитической добавки MgO [10]. Эти данные получены при  $b = 10–40$  град·мин<sup>-1</sup>.

При сопоставимых скоростях нагрева (5–30 град·мин<sup>-1</sup>) в опытах ДСК с герметичными тиглями для композиции АР/НТРВ в работе [8] получены весьма низкие значения  $E$  (58–65 кДж·моль<sup>-1</sup>).

В работе [13] для состава АР/НТРВ/DOA (70/24/6%) установлено, что в интервале степеней разложения  $\alpha = 0.1–0.9$  энергия активации возрастает от 100 до 230 кДж·моль<sup>-1</sup>. В составе использован перхлорат аммония с размерами частиц ~2 мкм. Скорость нагрева не превышала 3 град·мин<sup>-1</sup> (при  $b > 5$  град·мин<sup>-1</sup> образцы разлагались со вспышкой).

Для состава АР/полибутадиен в работе [5] приведены значения  $E = 150.6–167.4$  кДж·моль<sup>-1</sup> (описание методики измерения отсутствует).

Механическая смесь НМХ/АР/алюминий исследована в работе [12] методами ТГА и ДСК. Установлено синергическое взаимодействие НМХ с АР, приводящее к значительному сдвигу зоны термического разложения каждого из этих компонентов в область низких температур. Этот эффект исчезал при содержании алюминия более 30 мас%.

Термическое разложение ракетного топлива типа NERE, содержащего полиэтиленгликоль (PEG), пластифицированный нитроэфирами, октоген, перхлорат аммония и алюминий, как показано в работе [15], протекает в 4 этапа. Сначала испаряется и разлагается пластификатор, затем следуют стадии разложения НМХ (его содержание в топливе 40–46%) и АР (8–10%). Скорости нагрева в работе [15] составляли 1, 2, 4 и 8 град·мин<sup>-1</sup>. Опыты проводили в среде аргона, использовали тигли из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с перфорированными крышками. При обработке результатов измерений методами Киссинджера и OFW для зоны изменения  $\alpha$ , соответствующей разложению октогена, энергия активации составила соответственно 184.7 и 184.1 кДж·моль<sup>-1</sup>. Для образцов этого топлива, хранившихся в течение 5 лет, энергия активации возросла до 195.7–197.0 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Приведенные данные показывают, что для полимерных композиций, содержащих в качестве энергетического компонента только перхлорат аммония, характерен значительно больший разброс опубликованных значений энергии активации по сравнению с взрывчатыми веществами, содержащими только октоген. Приведенные в литературе значения  $E$  для термического разложения чистого АР при атмосферном давлении также изменяются в широких пределах — от 37.6 до 189.8 кДж·моль<sup>-1</sup> в зависимости от температурного интервала исследований и степени разложения  $\alpha$  [16]. Необходимо отметить, что кинетика термического разложения АР существенно зависит от дисперсности и чистоты образцов, условий и времени хранения.

Выше мы не случайно приводили диапазоны скоростей нагрева, использованные разными авторами в экспериментах ТГА и ДСК. Как неоднократно отмечалось, проведение термоаналитических опытов при  $b > 3$ –5 град·мин<sup>-1</sup> приводит к значительным погрешностям при определении кинетических параметров [17, 18].

Цель настоящей работы — исследование кинетики термического разложения одного из модельных составов, в котором в качестве связующего используется бутадиеновый каучук, пластифицированный трансформаторным маслом.

## Экспериментальная часть

Объектом исследования явился отвержденный смесевый энергетический материал К-2, содержащий октоген, перхлорат аммония и алюминий. В качестве полимерной матрицы использован высокомолекулярный бутадиеновый каучук, пластифицированный трансформаторным маслом (ТМ). В ее состав введен также ферроценовый катализатор в количестве нескольких десятых массовых процентов. Композицию отверждали хиноловым эфиром.

Эксперименты с образцами К-2 проводили на совмещенном ТГА/ДСК термоанализаторе SDT Q 600 (TA Instruments) при атмосферном давлении. Термическое разложение К-2 исследовали в среде чистого аргона (расход 100 мл·мин<sup>-1</sup>) с такими же скоростями нагрева, как и в работе [19]: 0.464, 0.681, 1.0, 1.47, 2.15, 3.16, 4.64, 6.81 и 10 град·мин<sup>-1</sup> (последние две скорости использованы для определения условий самовоспламенения). Исходная масса образцов составляла от 2 до 5 мг. Было проведено две серии опытов в открытых тиглях из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> внутренним диаметром 5.4 мм и глубиной 3.5 мм. В первой серии образцы в форме пластинок толщиной ~0.5–0.7 мм размещали в тигле в открытом виде, во второй серии такие же образцы упаковывали в алюминиевую фольгу толщиной ~10 мкм. Такой способ мы применяли при исследовании термического разложения порошкообразных образцов неорганических солей [20]. Лабиринтный путь для выхода продуктов разложения, создаваемый слоями фольги, обеспечивает условия, более близкие к состоянию теплового равновесия. Качественно кривые ДСК и ТГА, полученные с использованием фольги и тиглей с перфорированными крышками, подобны. Однако применение фольги улучшает контакт образца с дном тигля, за счет чего достигается более точное измерение тепловых эффектов физико-химических превращений в образцах.

## Обсуждение результатов

*Эксперименты с открытыми образцами.* По полученным экспериментальным кривым зависимости массы образцов от температуры для всех скоростей нагрева  $b$  рассчитывали степень разложения  $\alpha$  по формуле

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f}, \quad (1)$$

где  $m_0$ ,  $m$  и  $m_f$  — начальная, текущая и конечная массы образца.

Зависимости  $\alpha(T)$  приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, уже при  $b = 4.64$  град·мин<sup>-1</sup> (кривая б)

наблюдается существенное ускорение убыли массы в районе  $T \approx 250^\circ\text{C}$ . При  $b = 6.81$  град·мин<sup>-1</sup> происходит самовоспламенение (тепловой взрыв) образца (кривая 7). В случае протекания таких явлений при обработке результатов эти кривые не использовали.

Наряду с текущей массой образцов на приборе SDT Q 600 регистрируется также скорость ее изменения, точнее величина

$$V_T = - \frac{100}{m_0} \frac{dm}{dT}, \quad (2)$$

имеющая размерность %·К<sup>-1</sup>.

Из соотношений (1) и (2) определяются скорости изменения степени превращения  $\alpha$  в зависимости от температуры  $T$  и времени  $t$ :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{m_0 V_T}{100(m_0 - m_f)},$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{m_0 V_T b}{100(m_0 - m_f)}.$$

Зависимость  $V_T(T)$  для  $b = 0.681$  град·мин<sup>-1</sup> приведена на рис. 2. По этой кривой наглядно видно, что термическое разложение материала К-2 протекает в 5 стадий. Стадия 1, очевидно, относится к удалению из образца пластификатора ТМ, а также, вероятно, низкомолекулярных фракций полибутадиена и части катализатора. При этом степень конверсии  $\alpha$  изменяется в среднем от 0 до  $\sim 0.07$ – $0.08$  для всех  $b \leq 6.81$  град·мин<sup>-1</sup>.

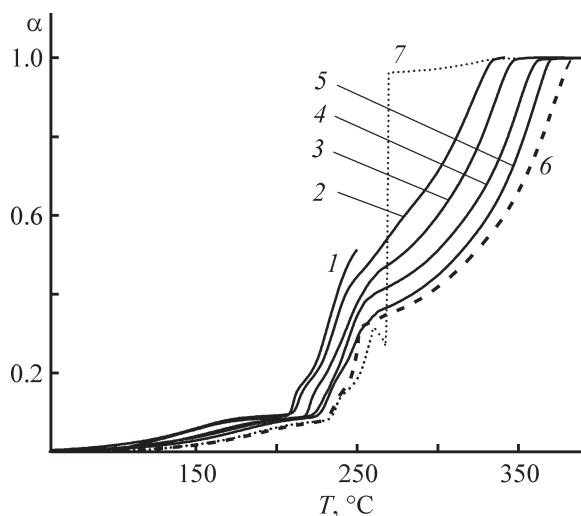


Рис. 1. Зависимость степени разложения композиции К-2 от температуры при скоростях нагрева 0.464 (1), 0.681 (2), 1.47 (3), 2.15 (4), 3.16 (5), 4.64 (6) и 6.81 град·мин<sup>-1</sup> (7).

Стадия 3 относится к зоне термического разложения НМХ. Максимальная скорость изменения массы здесь достигается при  $T \approx 236^\circ\text{C}$ . Пики 4 и 5 на кривой  $V_T(T)$  соответствуют интервалу термического разложения АР (при более высоких скоростях нагрева эти пики практически сливаются в один). На этапах 3–5 помимо разложения энергетических веществ (НМХ и АР) протекают также реакции взаимодействия продуктов их разложения с органическими компонентами топлива. Температурные интервалы термического разложения НМХ и АР существенно смещены в область низких температур по сравнению с разложением этих веществ в чистом виде.

Некоторые затруднения вызывает интерпретация пика 2 на кривой  $V_T$  (рис. 2). По нашему мнению, наиболее вероятной причиной его появления является взаимодействие ферроценового катализатора с перхлоратом аммония. В присутствии таких катализаторов в составе перхлоратных топлив экзотермические пики частичного разложения АР наблюдаются до начала перестройки кристаллической структуры этого окислителя из орторомбической в кубическую ( $\sim 240^\circ\text{C}$ ) [21]. Воздействие содержащих железо катализаторов горения на скорость термического разложения НМХ проявляется в значительной меньшей степени по сравнению с АР [22, 23].

Зависимость энергии активации процесса термического разложения композиции К-2 от степени разложения приведена на рис. 3. Расчет проведен методом Озава–Флинна–Уолла (OFW) по формуле

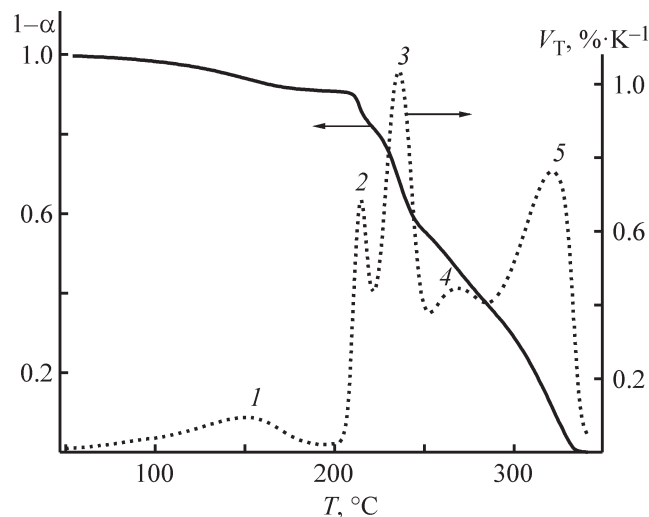


Рис. 2. Зависимость убыли массы ( $1-\alpha$ ) и скорости ее изменения ( $V_T$ ) образца К-2 от температуры при  $b = 0.681$  град·мин<sup>-1</sup>.



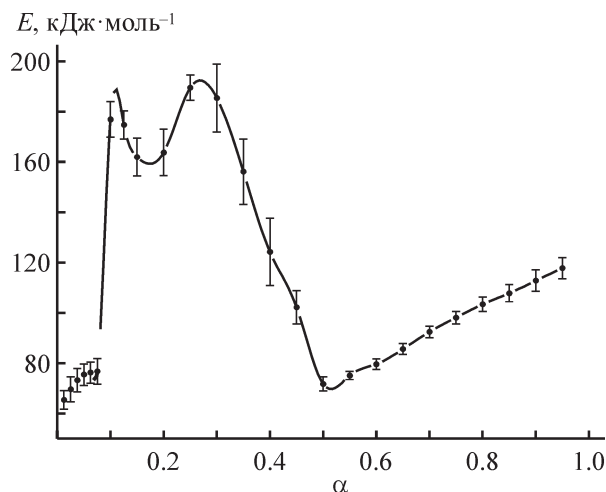


Рис. 3. Зависимость энергии активации термического разложения композиции К-2 от степени конверсии  $\alpha$ .

$$E_{\alpha} = -0.9506R \frac{d \ln b}{dT_{\alpha}^{-1}},$$

где  $E_{\alpha}$  — значение энергии активации для степени конверсии  $\alpha$ ,  $T_{\alpha}$  — значение температуры при каждой скорости нагрева  $b$  и  $\alpha = \text{const}$ .

Низкие значения  $E$  до  $\alpha \leq 0.07-0.08$  соответствуют зоне испарения (и, возможно, частичного термического разложения) пластификатора и других низкомолекулярных веществ. Дальнейший резкий рост  $E$  до максимума первого пика на кривой ( $E \approx 188$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\alpha \approx 0.11$ ) обусловлен взаимодействием ферроценового катализатора с АР.

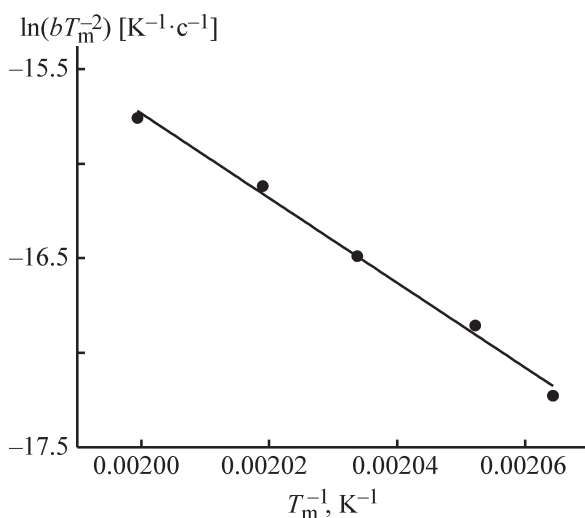


Рис. 4. Зависимость Киссинджера для максимумов скоростей термического разложения образцов К-2, предположительно связанных с воздействием ферроценового катализатора (рис. 2, пик 2).

Следующий пик на кривой  $E(\alpha)$  ( $E \approx 192$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\alpha \approx 0.27$ ) характеризует максимальную скорость термического разложения октогена в составе К-2. С учетом разброса максимальное значение  $E$  удовлетворительно согласуется с величинами энергии активации, полученными для разложения НМХ в полимерных матрицах в работах [2, 3, 15]. Изменение  $E$  в интервале  $\alpha \approx 0.33-0.35$  соответствует первой стадии термического разложения АР, последующий ход  $E(\alpha)$  — его второй стадии. На этом последнем этапе энергия активации возрастает от 70 (при  $\alpha \approx 0.51$ ) до 117.5 кДж·моль<sup>-1</sup> (при  $\alpha = 0.95$ ).

Пики на кривых  $V_T(T)$ , полученные при разных скоростях нагрева, могут быть использованы для оценки энергии активации методом Киссинджера [24]:

$$E_{\alpha} = -R \frac{d \ln(bT_m^{-2})}{dT_m^{-1}},$$

где  $T_m$  — температура максимума пика.

Зависимость  $\ln(b^2/T_m^{-2})$  от  $1/T_m$  для пиков 2 (рис. 2) на кривых  $V_T(T)$  при скоростях нагрева от 0.464 до 2.15 град·мин<sup>-1</sup> приведена на рис. 4. Полученное значение  $E = 186.2 \pm 6.3$  кДж·моль<sup>-1</sup> хорошо соответствует найденному методом OFW.

Кривые ДСК, полученные при  $b = 1.47$  град·мин<sup>-1</sup> и  $b = 10$  град·мин<sup>-1</sup>, приведены на рис. 5. Видно, что первый максимум на кривой ДСК при  $b = 1.47$  град·мин<sup>-1</sup> реализуется при температуре  $T \approx 221^\circ\text{C}$ , т. е. до начала полиморфного превраще-

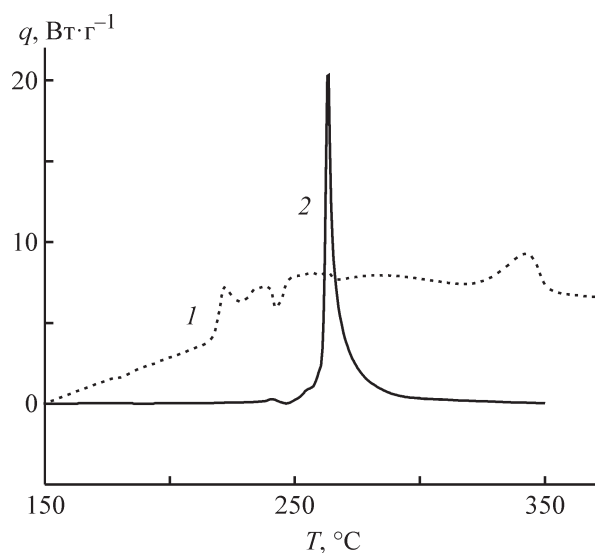


Рис. 5. Кривые ДСК образцов К-2 при скоростях нагрева 1.47 (1) и 10 град·мин<sup>-1</sup> (2).

Для наглядности амплитуда теплового потока на кривой 1 увеличена в 2 раза.

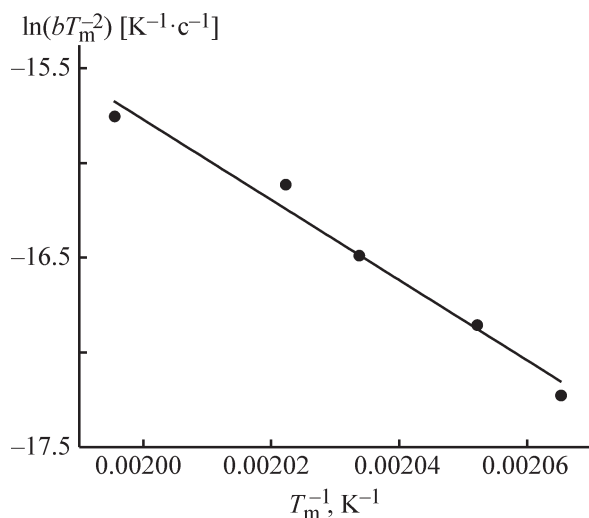


Рис. 6. Зависимость Киссинджера для максимумов первого (низкотемпературного) пика ДСК.

ния в АР. При низких скоростях нагрева пики ДСК при разложении НМХ и АР выражены весьма слабо; оценка тепловых эффектов, реализуемых в открытых тиглях, некорректна. Зависимость Киссинджера для первых пиков на кривых ДСК ( $b = 0.464\text{--}2.15$  град·мин<sup>-1</sup>) приведена на рис. 6. Оценка  $E$  по этому графику —  $176.2 \pm 15.4$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Отметим, что применение метода Киссинджера в случае немоной зависимости  $E(\alpha)$  может быть допустимо только для достаточно узких температурных интервалов положения пиков на кривых ДСК и  $V_T$ .

*Эксперименты с образцами композиции К-2, упакованными в фольгу.* Кривые изменения степени конверсии, рассчитанные по формуле (2) для скоростей нагрева 0.3, 1.0 и 3.16 град·мин<sup>-1</sup>, приведены на рис. 7. На кривых отсутствуют участки ускорения разложения, регистрируемые при этих скоростях в опытах с открытыми образцами для  $T < 225^\circ\text{C}$ . На графиках зависимостей скорости убыли массы от температуры характерные пики, предположительно связанные с воздействием катализатора, практически не наблюдаются (рис. 8); при некоторых скоростях нагрева в этой температурной зоне наблюдаются перегибы на кривых  $V_T(T)$ .

Расчет энергии активации по кривым  $\alpha(T)$  проводили методом Акахира–Суносе [24] по формуле

$$E_\alpha = -R \frac{d \ln(bT_\alpha^{-2})}{dT_\alpha^{-1}},$$

где температуры  $T_\alpha$  определяются для каждой скорости  $b$  при  $\alpha = \text{const}$ .

Отметим, что при расчете энергии активации методом Акахира–Суносе ее значения, как правило,

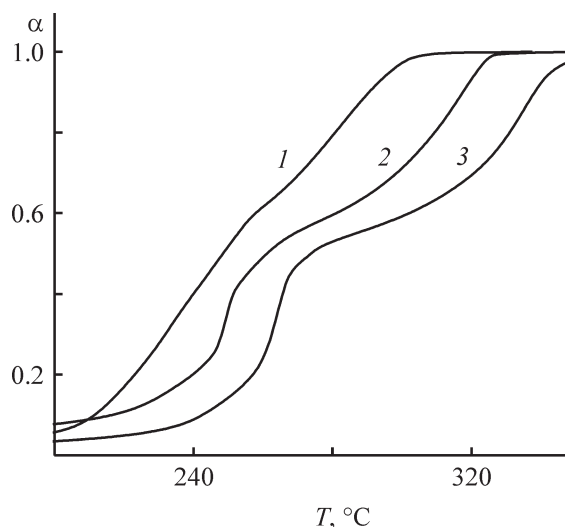


Рис. 7. Зависимость степени разложения образцов композиции К-2, упакованных в алюминиевую фольгу, от температуры при скоростях нагрева 0.3 (1), 1.0 (2) и 3.16 град·мин<sup>-1</sup> (3).

меньше найденных методом OFW в среднем приблизительно на 1–2 кДж·моль<sup>-1</sup>. Результаты расчета приведены на рис. 9. Кривая  $E(\alpha)$  имеет один максимум при  $\alpha \approx 0.45$ , где  $E \approx 182$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Стадия термического разложения октогена и первая стадия разложения перхлората аммония практически сливаются. В интервалах  $\alpha$  от 0 до 0.1 и от 0.95 до 1.0 расчет энергии активации не проводили; для этих интервалов характерна низкая информативность из-за большого разброса исходных данных.

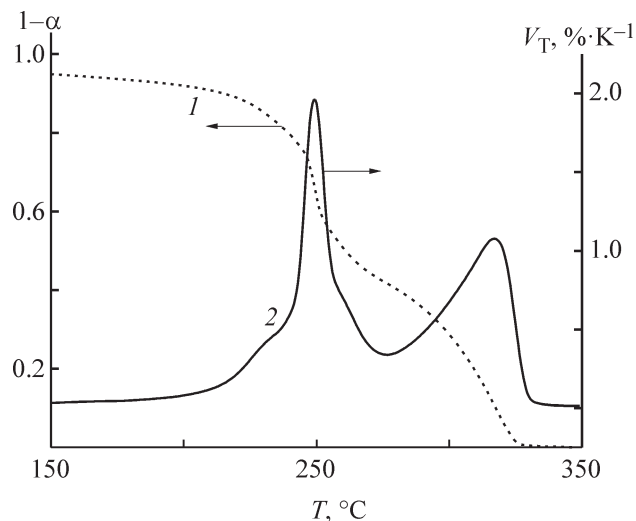


Рис. 8. Зависимость убыли массы (1) и скорости ее изменения (2) от температуры при  $b = 1.0$  град·мин<sup>-1</sup> (образец К-2 в фольге).

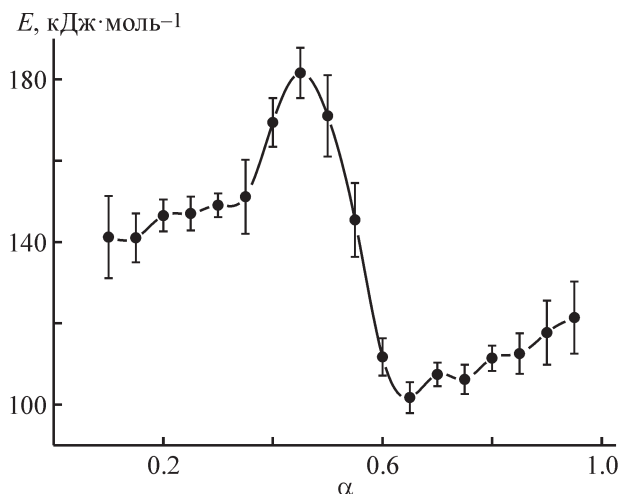


Рис. 9. Зависимость энергии активации термического разложения композиции К-2 от степени конверсии для образцов, упакованных в алюминиевую фольгу.

На рис. 10 приведены кривые ДСК для образцов в фольге при скоростях нагрева 1.0 (1) и 6.81 град·мин<sup>-1</sup> (2). При  $b = 6.81$  град·мин<sup>-1</sup> наблюдается тепловой взрыв (вспышка). При этом разлагаются все энергетические компоненты одновременно, масса образца сразу становится равной  $m_f$ .

При всех  $b < 5$  град·мин<sup>-1</sup> при упаковке в фольгу пик ДСК октогена смещается в область более высоких температур. Так, при  $b = 1$  град·мин<sup>-1</sup> температура максимума пика возрастает с 236 до 253°C. В опытах с той же скоростью, проведенных с приме-

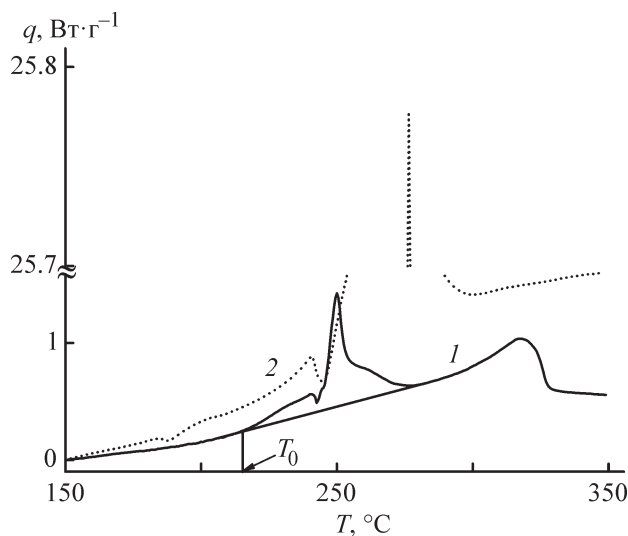


Рис. 10. Кривые ДСК образцов К-2, упакованных в алюминиевую фольгу, при скоростях нагрева 1.0 (1) и 6.81 град·мин<sup>-1</sup> (2).

Для наглядности амплитуда теплового потока на кривой 1 увеличена в 2 раза.

нением герметичных титановых тиглей, температура пика НМХ при той же скорости достигала 260–263°C.

Изменение вида кривых ТГА и ДСК и положения экзотермических пиков для образцов, упакованных в фольгу, по сравнению с открытыми образцами связано, по нашему мнению, с уменьшением скорости термического разложения перхлората аммония в низкотемпературной области. Торможению распада АР могут способствовать повышение парциального давления аммиака в упаковке и повышение концентрации трансформаторного масла в зоне реакции из-за уменьшения скорости его испарения из образца. Эффекты резкого замедления разложения АР в присутствии органических веществ (гексана, циклогексана и др.) и при повышении давления  $\text{NH}_3$  были установлены и изучены в работе [25]. Смещение пиков разложения октогена в сторону высоких температур является следствием снижения концентрации продуктов разложения АР в зоне реакции.

Продукты разложения октогена в свою очередь ускоряют разложение АР. При ограничении их испарения окончание убыли массы К-2 наблюдается при более низких температурах. Температуры завершения разложения образцов при  $b = 1$  град·мин<sup>-1</sup> в открытой системе, в фольге и в герметичных тиглях равны соответственно 345, 326 и 320°C.

Для оценки параметров теплового взрыва по некоторым из существующих моделей необходимо располагать данными о теплоте термического разложения материала и температуре начала разложения  $T_0$ . На рис. 11 приведены значения  $Q$ , полученные отдельно для температурных зон термического разложения октогена (1) и перхлората аммония (2), а также для суммы  $Q_\Sigma$  этих тепловых эффектов (3) в зависимости от скорости нагрева. С увеличением скорости нагрева теплота разложения возрастает приблизительно до  $b \approx 1$  град·мин<sup>-1</sup> и далее не изменяется. Увеличение теплоты разложения октогена в составе топлива типа NEPE с ростом скорости нагрева установлено также в работе [15]. В интервале  $b$  от 1.0 до 6.81 град·мин<sup>-1</sup> среднее суммарное значение  $Q_\Sigma$ , по нашим данным, составило  $\sim 1480$  Дж·г<sup>-1</sup>. В связи с нерегулярным дрейфом базовой линии ДСК в разных опытах и частичным перекрытием пиков тепловыделения предельная относительная погрешность определения  $Q_\Sigma$  может достигать 15–20%.

При исследовании термического разложения К-2 методом ДСК с использованием герметичных тиглей получены значительно более высокие значения суммарной теплоты разложения. При увеличении скорости нагрева от 0.35 до 10 град·мин<sup>-1</sup> величина  $Q_\Sigma$  возрастает в среднем от 2500 до 5000 Дж·г<sup>-1</sup>.

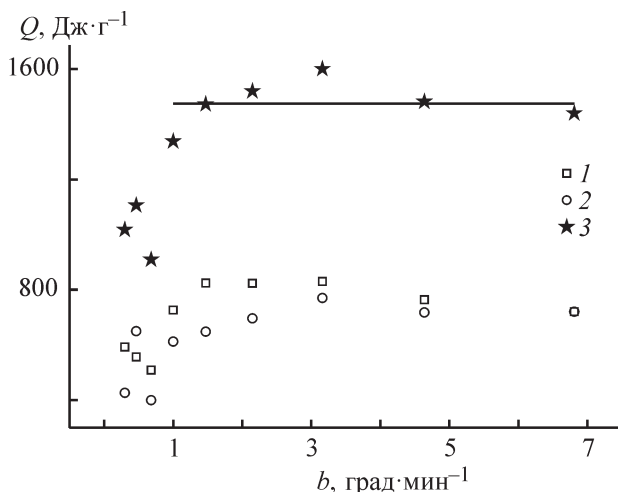


Рис. 11. Зависимость тепловых эффектов термического разложения образцов К-2 в алюминиевой фольге от скорости нагрева.

1 — зона разложения НМХ, 2 — АР, 3 — суммарный тепловой эффект ( $Q_{\Sigma}$ ); линия — среднее значение  $Q = Q_{\Sigma}$  для интервала  $b = 1.0\text{--}6.81$  град·мин $^{-1}$  ( $1475$  Дж·г $^{-1}$ ).

Температура начала термического разложения  $T_0$  — неоднозначно определяемая величина. Тепловыделение в образцах К-2, как уже отмечено выше, начинается до полиморфного перехода в АР, но интенсивность его при этом невелика. Кроме того, во всех опытах наблюдается значительный дрейф базовой линии ДСК. Значения  $T_0$  оценивали как минимальное значение температуры при линейном ограничении пиков  $q(T)$  или  $V_T(T)$ , как это показано на рис. 10. Зависимость температуры начала термического разложения от скорости нагрева приведена на рис. 12. Интерполяция зависимостей  $T_0(b)$ , полученных по кривым  $q(T)$  и  $V_T(T)$  для обеих серий опытов, квадратичными полиномами приводит к значению  $T_0 = 200 \pm 3^\circ\text{C}$  при  $b \rightarrow 0$ .

Для полного описания кинетики термического разложения любых материалов необходимо располагать значениями  $E$ ,  $A$  и  $f(\alpha)$ . В случае использования расчетного метода Киссинджера эти три характеристики связаны соотношением

$$A = \frac{-bE}{RT_m^2 f'(\alpha_m)} \exp\left(\frac{E}{RT_m^2}\right),$$

где  $f'(\alpha_m)$  — значение производной функции  $f(\alpha)$  по  $\alpha$  в точке  $T = T_m$ . Для определения  $A$  по этой формуле необходимо знать вид функции  $f(\alpha)$ . Однако значение  $A$  можно предварительно приближенно оценить, полагая  $f(\alpha) = 1 - \alpha$  (реакция первого порядка); в этом случае  $f'(\alpha) = -1$ . Далее по мере уточнения

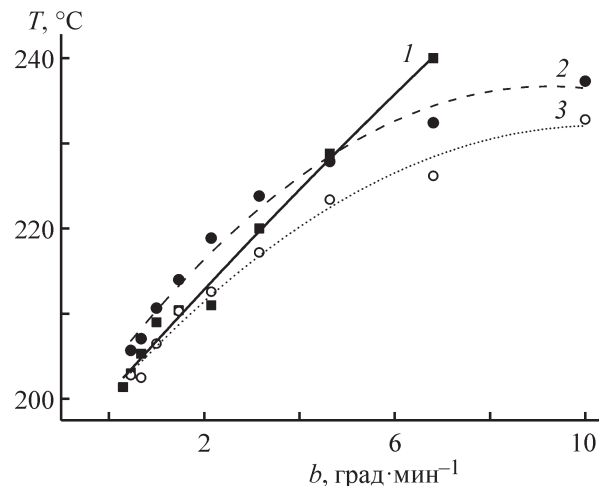


Рис. 12. Зависимость температуры начала термического разложения от скорости нагрева.

1 — данные ДСК, образцы в фольге; 2 — данные ДСК, открытые образцы; 3 — данные  $V_T(T)$ , открытые образцы.

вида функции  $f(\alpha)$  величина  $A$  может быть скорректирована. Часто применяемый способ оценки  $A$  при известной энергии активации на основании так называемого «корреляционного эффекта» [26, 27] (т. е. сильной линейной корреляции между  $E$  и  $\ln A$ ) мы считаем некорректным, противоречащим физическому смыслу  $A$  и  $E$ . Такая корреляция может быть тривиальным следствием известного в математике «плохо определенного параметра оценки» [28].

Подходы к оценке характеристик термического разложения смесевых энергетических материалов методами термического анализа, изложенные в настоящей работе, могут быть использованы при исследовании широкого круга ракетных топлив и взрывчатых веществ. Получаемые при этом кинетические характеристики необходимы для решения целого ряда практических задач: определения параметров теплового взрыва энергетических композиций на основе различных моделей [29–32], установления корреляционных зависимостей между характерными точками на термограммах ДСК/ТГА и температурами воспламенения (самовоспламенения), вспышки, начала интенсивного термического разложения и др. [33, 34]. Данные, получаемые для области относительно низких температур и значений степени конверсии  $\alpha$ , могут быть использованы для расчета параметров миграции пластификаторов [19, 35]. Кинетические характеристики необходимы также для прогнозирования поведения материалов в условиях хранения [24].

В последние годы в ряде работ показано, что кинетические параметры, полученные методами термиче-



ского анализа при низких скоростях нагрева, близки к наблюдаемым при горении энергетических материалов с преимущественным тепловыделением в конденсированной фазе [5, 36], что позволяет приближенно прогнозировать скорости горения вновь разрабатываемых энергетических систем. Механизм термического разложения ряда высокоэнергетических веществ может быть одним и тем же и в условиях термического анализа, и в условиях горения, что подтверждается образованием одинаковых газообразных продуктов при скоростях нагрева  $b \approx 10^{-2}$ – $10^{-1}$  град·с<sup>-1</sup> в опытах ТГА/ДСК и  $b \approx 10^5$ – $10^7$  град·с<sup>-1</sup> при горении [13].

### Выводы

Термическое разложение композиций, основу которых составляет комбинация разных типов индивидуальных энергетических материалов и полимерных связующих, при низких скоростях нагрева  $b$  протекает в несколько стадий и характеризуется взаимным влиянием компонентов.

При исследовании энергетической композиции К-2 на инертном полибутадиеновом связующем методами термического анализа (ТГА, ДСК) в открытой системе при  $b \leq 5$  град·мин<sup>-1</sup> обнаружено, что последовательно протекают процессы испарения пластификатора (трансформаторного масла), термического разложения октогена и перхлората аммония. Наличие в составе композиции ферроценового катализатора приводит к реализации экзотермического пика ДСК, предшествующего основному пику разложения октогена. Энергия активации  $E$  термического разложения К-2, рассчитанная изоконверсионным методом, изменяется в пределах от 65 до 192 кДж·моль<sup>-1</sup>. Наименьшее значение  $E$  соответствует этапу удаления пластификатора, наибольшее реализуется в зоне разложения октогена и соответствует степени превращения  $\alpha \approx 0.27$ .

Существенно иной вид кривые ТГА и ДСК приобретают в случае упаковки образцов в алюминиевую фольгу или при использовании герметичных тиглей. Термическое разложение К-2 протекает в таких условиях в «самогенерируемой» атмосфере. При этом подавляется эффект действия катализатора (соответствующий ему экзотермический пик ДСК не наблюдается), пик термического разложения октогена смещается в сторону более высоких температур, максимальное значение энергии активации для образцов в фольге (182 кДж·моль<sup>-1</sup>) достигается при  $\alpha \approx 0.45$ . Трансформация кривых ТГА и ДСК, по нашему мнению, обусловлена замедлением низкотемпературной стадии термического разложения перхлора-

та аммония из-за повышения парциального давления аммиака и компонентов трансформаторного масла в зоне реакции. Вследствие этого уменьшается выход активных продуктов распада перхлората аммония, ускоряющих разложение октогена при относительно низких температурах. Повышение концентрации продуктов разложения октогена при ограничении их испарения приводит к ускорению термораспада перхлората аммония и завершению полного разложения К-2 при более низких температурах.

Полученная кинетическая информация может быть полезной для понимания механизма протекания термически инициированных реакций в многокомпонентных энергетических композициях и может быть использована в ряде практических приложений, в частности, при прогнозировании параметров теплового взрыва и при расчете диффузионных характеристик низкомолекулярных компонентов, присутствующих в составах данного типа.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Милёхин Юрий Михайлович, д.т.н., академик РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0274-2185>

Коптелов Александр Александрович, д.т.н., главный научный сотрудник, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2500-0536>

Рогозина Анна Александровна, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2807-6600>

Шишов Николай Иванович, д.т.н., начальник отделения, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0472-913>

### Список литературы

- [1] Singh A., Sharma T. C., Kumar M., Narang J. K. Thermal decomposition and kinetics of plastic bonded explosives based on mixture of HMX and TATB with polymer matrices // Defence Technol. 2017. V. 13. N 1. P. 22–32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dt.2016.11.005>
- [2] Glascoe E. A., Hsu P. C., Springer H. K., DeHaven M. R., Tan N., Turner H. C. The response of the HMX-based material PBXN-9 to thermal insults: thermal decomposition kinetics and morphological changes // Thermochim. Acta. 2011. V. 515. P. 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.12.021>
- [3] Abd-Elghany M., Klapotke T.M., Elbeih A., Hassanein S., Elshenawy T. Study of thermal reactivity and kinetics of HMX and its PBX by different methods //

- Chinese J. Explosives and Propellants. 2017. V. 40. N 2. P. 24–32.  
<https://doi.org/10.14077/j.issn.1007-7812.2017.02.004>
- [4] *Abd-Elghany M., Elbeih A., Hassanein S.* Thermal behavior and decomposition kinetics of RDX and RDX/HTPB composition using various techniques and methods // *Central Eur. J. Energetic Mater.* 2016. V. 13. N 3. P. 714–735. <https://doi.org/10.22211/cejem/64954>
- [5] *Вейице В., Веноград Дж.* Расчет скоростей горения твердого топлива на основе кинетики разложения конденсированной фазы // *Физика горения и взрыва.* 2000. Т. 36. № 1. С. 138–148 [*Waesche R. H. W., Wenograd J.* Calculation of solid-propellant burning rates from condensed-phase decomposition kinetics // *Combust., Explosion, and Shock Waves.* 2000. V. 36. N 1. P. 125–134. <https://doi.org/10.1007/BF02701521>]
- [6] *Chaves F. R., Góis J. C.* Slow cook-off simulation of PBX based on RDX // *J. Aerospace Technol. Manag.* 2017. V. 9. N 2. P. 225–230.  
<https://doi.org/10.5028/jatm.v9i2.729>
- [7] *Fathollahi M., Pourmortazavi S. M., Hosseini S. G.* Particle size effects on thermal decomposition of energetic material // *J. Energetic Mater.* 2008. V. 26. P. 52–69. <https://doi.org/10.1080/07370650701719295>
- [8] *Ling-ke Zhang, Xiang-yang Zheng.* Experimental study on thermal decomposition kinetics of natural ageing AP/HTPB base bleed composite propellant // *Defence Technol.* 2018. V. 14. N 5. P. 422–425. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2018.04.007> Get rights and content
- [9] *Gonçalves R. F. B., Rocco J. A. F. F., Iha K.* Thermal decomposition kinetics of aged solid propellant based on ammonium perchlorate — AP/HTPB binder // *Proc. of 44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conf.* 2008. Ch. 14. P. 325–342.  
<https://dx.doi.org/10.5772/52109>
- [10] *Zaheer-ud-din Babar, Abdul Qadeer Malik.* Thermal decomposition and kinetic evaluation of composite propellant material catalyzed with nano magnesium oxide // *NUST J. Eng. Sci.* 2014. V. 7. N 1. P. 5–14.
- [11] *Jangid S. K., Singh M. K., Solanski V. J., Sinha R. K., Murthy K. P. S.* Studies on sheet explosive formulation based on octahydro-1,3,5,7-teranitro-1,3,5,7-tetrazociane and hydroxyl terminated polybutadiene // *Defence Sci. J.* 2017. V. 67. N 6. P. 617–622.  
<https://doi.org/10.14429/dsj.67.10533>
- [12] *Yu-bin Li, Li-ping Pan, Zhi-jian Yang, Fei-van Gong, Xue Zheng, Guan-song.* He The effect of wax coating, aluminum and ammonium perchlorate on impact sensitivity of HMX // *Defence Technol.* 2017. V. 13. N 6. P. 422–427. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2017.05.022>
- [13] *Sell T., Vyazovkin S., Wight C. A.* Thermal decomposition kinetics of PBAN-binder and composite solid rocket propellants // *Combust. and Flame.* 1999. V. 119. P. 174–181.
- [14] *Jinn-Shing Lee, Chung-King Hsu.* Thermal properties and shelf life of HMX-HPTB based plastic-bonded explosives // *Thermochim. Acta.* 2002. V. 392–393. P. 153–156.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00095-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00095-3)
- [15] *Sun Y., Ren H., Jiao Q.* Comparison of thermal behaviors and decomposition kinetics of NEPE propellant before and after storage // *J. Thermal Analysis and Calorim.* 2018. V. 131. N 1. P. 101–111.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6525-8>
- [16] *Vyazovkin S., Wight C. A.* Kinetics of thermal decomposition of cubic ammonium perchlorate // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 3386–3393.
- [17] *Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M. L., Koga N., Pijolat M., Roduit B., Sbirrazzuoli N., Suñol J. J.* ICTAC kinetics committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations // *Thermochim. Acta.* 2014. V. 590. P. 1–23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.036>
- [18] *Коптелов А. А., Милёхин Ю. М., Садовничий Д. Н., Шишов Н. И.* Особенности применения дифференциальной сканирующей калориметрии к исследованию кинетики термического разложения энергетических материалов // *Теплофизика высоких температур.* 2008. Т. 46. № 2. С. 290–304 [*Koptelov A. A., Milekhin Yu. M., Sadovnichii D. N., Shishov N. I.* Special features characteristic of the use of differential scanning calorimetry for the investigation of the kinetics of thermal decomposition of energetic materials // *High Temperature.* 2008. V. 46. N 2. P. 261–274. <https://doi.org/10.1134/s10740-008-2016-8>]
- [19] *Милёхин Ю. М., Коптелов А. А., Шишов Н. И., Коптелов И. А., Rogozina A. A.* Испарение пластификатора из топлива типа NEPE // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 5. С. 688–699 [*Milekhin Yu. M., Koptelov A. A., Shishov N. I., Koptelov I. A., Rogozina A. A.* Evaporation of plasticizer from NEPE type propellant // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 5. P. 802–812. <https://doi.org/10.1134/S1070427218050117>].
- [20] *Коптелов А. А., Милёхин Ю. М., Баранец Ю. Н., Rogozina A. A.* Применение методов термического анализа к исследованию реакций, сопровождающихся газовой выделением // *XV Минский междунар. форум по тепло- и массообмену: Тез. докл. и сообщ.* Т. 2. Минск, 23–26 мая 2016 г. С. 94–97.
- [21] *Fengjuan Xiao, Xiaoi Sun, Xiangfeng Wu, Junchai Zhao, Yunjun Luo.* Synthesis and characterization of ferrocenyl-functionalized polyester dendrimers and catalytic performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate // *J. Organometal. Chem.* 2012. V. 713. P. 96–103.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.04.025>
- [22] *Chunyan Wang, Jizhen Li, Xuezhong Fan, Fengqi Zhao, Weiqiang Zhang, Guofang Zhang, Ziwei Gao.* 5-Ferrocenyl-1H-tetrazole-derived transition-metal complexes: synthesis, crystal structures and catalytic effects on the thermal decomposition of the main

- components of solid propellants // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 2015. N 6. P. 1012–1021.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.201402894>
- [23] *Lin-lin Liu, Guo-qiang He, Ying-hong Wang, Pei-jin Liu.* Effect of catocene on the thermal decomposition of ammonium perchlorate and octogen // *J. Thermal Analysis and Calorim.* 2014. V. 117. N 2. P. 621–628.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-014-3792-5>
- [24] *Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Perez-Maqueda L. A., Popescu C., Sbirrazzuoli N.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // *Thermochim. Acta.* 2011. V. 520. P. 1–19.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>
- [25] *Светлов Б. С., Коробан В. А.* О механизме термического разложения перхлората аммония // *Физика горения и взрыва.* 1970. № 1. С. 12–18 [*Svetlov B. S., Koroban V. A.* Thermal decomposition mechanism of ammonium perchlorate // *Combust., Explosion, and Shock Waves.* 1970. V. 6. N 1. P. 9–14]
- [26] *Lesnikovich A. I., Levchik S. V.* A method of finding invariant values of kinetic parameters // *J. Thermal Analysis.* 1983. V. 27. P. 89–93.  
<https://doi.org/10.1007/BF01907324>
- [27] *Brill T. B., Gongwer P. E., Williams G. K.* Thermal decomposition of energetic materials. 66. Kinetic compensation effects in HMX, RDX, and NTO // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 12242–12247.
- [28] *Arnold M., Veress G.E., Paulik J., Paulik F.* The applicability of the Arrhenius model in thermal analysis // *Analyt. Chim. Acta.* 1981. V. 124. P. 341–350.
- [29] *Коптелов А. А., Милёхин Ю. М., Матвеев А. А., Коптелов И. А., Рогозина А. А.* Прогнозирование параметров теплового взрыва энергетических материалов по данным термического анализа // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 8. С. 1033–1040 [*Koptelov A. A., Milekhin Yu. M., Matveev A. A., Koptelov I. A., Rogozina A. A.* Prediction of thermal explosion parameters for energetic materials on the basis of thermal analysis data // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 8. P. 1265–1272.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427217080122>]
- [30] *Chen-Chia Huang, Tzueng-Shien Wu.* A simple method for estimating the autoignition temperature of solid energetic materials with a single non-isothermal DSC or DTA curve // *Thermochim. Acta.* 1994. V. 239. P. 105–114.
- [31] *Victor A. C.* Equations for predicting cookoff ignition temperatures, heating times, and violence // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* 1997. V. 22. P. 59–64.
- [32] *Попок В. Н., Ильиных К. Ф.* Тепловой взрыв смесевых энергетических материалов на основе различных горюче-связующих и окислителей // *Бутлеровские сообщ.* 2013. Т. 33. № 3. С. 42–48.
- [33] *Авдеев В. Ю., Гидаснов А. А., Мощенский Ю. В.* Применение методов термического анализа к определению температуры вспышки и критической температуры теплового взрыва бризантных взрывчатых веществ // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2011. Т. XXV. № 12 (128). С. 7–11.
- [34] *Wang Q., Rogers W. J., Mannan M. S.* Thermal risk assessment and rankings for reaction hazards in process safety // *J. Thermal Analysis and Calorim.* 2009. V. 98. P. 225–233.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-009-0135-z>
- [35] *Коптелов А. А., Милёхин Ю. М., Рогозина А. А., Коптелов И. А., Шишов Н. И.* Оценка параметров миграции нитроэфирного пластификатора из топлива типа NEPE по данным термогравиметрического анализа // *ЖПХ.* 2018. Т. 93. № 11. С. 1667–1672 [*Koptelov A. A., Milekhin Yu. M., Rogozina A. A., Koptelov I. A., Shishov N. I.* Parameters of nitrate ester plasticizer migration from NEPE-type rocket fuel, estimated on the basis of thermogravimetric data // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 11. P. 1890–1894.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427218110216>]
- [36] *Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Серушкин В. В., Филатов С. А.* Горение энергетических материалов с ведущей реакцией в конденсированной фазе // *Физика горения и взрыва.* 2012. Т. 48. № 1. С. 89–109 [*Sinditskii V. P., Egorshv V. Y., Serushkin V. V., Filatov S. A.* Combustion of energetic materials controlled by condensed-phase reactions // *Combust., Explosion, and Shock Waves.* 2012. V. 48. N 1. P. 81–99.  
<https://doi.org/10.1134/S001050821201011X>]