

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственной
университет, 2019

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ИНЕРТНОМ СВЯЗУЮЩЕМ

Ю.М. Милёхин, А.А. Коптелов, И.А. Коптелов, А.А. Рогозина

ФГУП «Федеральный центр двойных технологий «Союз»

140090, Московская область, Дзержинский, ул. Академика Жукова, 42

aakoptelov@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.206

Аннотация: Приведены результаты исследования кинетики термического разложения модельного смесового энергетического материала $K-2$, основными компонентами которого являются перхлорат аммония, октоген, алюминий и инертное связующее – полибутадиев, пластифицированный трансформаторным маслом. Энергия активации E определена изоконверсионными методами и методом Киссинджера по данным термического анализа при скоростях нагрева $b < 5$ К/мин. В открытой системе в образцах последовательно реализуются процессы испарения пластификатора ($E_{min} = 65$ кДж/моль), термического разложения октогена ($E_{max} = 192$ кДж/моль) и перхлората аммония. При ограничении свободного выхода газообразных продуктов реакции пики максимальной скорости тепловыделения в октогене смещаются в область более высоких температур, термическое разложение $K-2$ завершается раньше по сравнению с открытой системой. Предложено объяснение механизма этого явления.

Ключевые слова: энергетический материал, октоген, перхлорат аммония, термическое разложение, энергия активации.

1. Введение

Применение в перспективных энергетических композиционных материалах (ЭКМ) субмикронных и наноразмерных наполнителей приводит к изменению всего комплекса их эксплуатационных характеристик. Исследование кинетики термического разложения позволяет получить информацию, необходимую для прогнозирования термической стабильности ЭКМ в различных условиях теплового воздействия.

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

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha), \quad (1)$$

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

Некоторые результаты определения кинетических параметров энергетических композиций на основе октогена (НМХ) и (или) перхлората аммония (АР), представлены в работах [1-13]. Методы обработки экспериментальных данных термического анализа (ТА), использованные в

этих работах, рекомендованы ИСТАС [14]. Во многих цитируемых работах приведена только энергия активации, значения A и $f(\alpha)$ отсутствуют, поскольку при обработке исходных данных чаще всего использовались «безмодельные» (model free) методы.

Опубликованные значения энергии активации термического разложения как индивидуальных энергетических компонентов, так и ЭКМ характеризуются большим разбросом. Так, приведённые в литературе значения E термического разложения АР при атмосферном давлении изменяются в пределах – от 37,6 до 261,3 кДж·моль⁻¹ в зависимости от температурного интервала исследований и степени разложения α [15]. Энергия активации разложения НМХ составляет в основном от 108 до 221 кДж/моль [16] (в отдельных работах приводятся значения $E > 1000$ кДж/моль). Для композиций, содержащих НМХ в полимерной матрице приводятся значения E от 141 кДж/моль [2] до 1290 кДж/моль [1], для композиций на основе АР – от 58 кДж/моль [8] до 230 кДж/моль [13]. Поэтому дальнейшее тщательное изучение кинетики термического разложения композиционных энергетических систем является настоятельно необходимым.

2. Экспериментальная часть

Объектом исследования явился отвержденный смесевой энергетический материал $K-2$, содержащий октоген, перхлорат аммония и алюминий. По количественному составу компонентов материал $K-2$ близок к композиции № 3, исследованной в работе [17] (см. данные Таблицы в [17]). В качестве полимерной матрицы в $K-2$ использован бутадиеновый каучук, пластифицированный трансформаторным маслом (ТМ). В её состав введён также ферроценовый катализатор в количестве нескольких десятых массовых процентов.

Эксперименты с образцами $K-2$ проводили на совмещённом ТГА/ДСК термоанализаторе SDT Q 600 (TA Instruments) при атмосферном давлении. Термическое разложение $K-2$ исследовали в среде чистого аргона (расход 100 мл·мин⁻¹) с такими же скоростями нагрева, как и в работе [18]: 0,464; 0,681; 1,0; 1,47; 2,15; 3,16; 4,64; 6,81 и 10 град·мин⁻¹. Исходная масса образцов составляла от 2 до 5 мг. Было проведено две серии опытов в тиглях из Al_2O_3 внутренним диаметром 5,4 мм и глубиной 3,5 мм. В первой серии образцы в форме пластинок толщиной ~0,3–0,5 мм размещали в тигле в открытом виде, во второй серии такие же образцы упаковывали в алюминиевую фольгу толщиной ~10 мкм. Лабиринтный путь для выхода продуктов разложения, создаваемый слоями фольги, обеспечивает условия, более близкие к состоянию теплового равновесия.

Применение фольги улучшает контакт образца с дном тигля, за счёт чего достигается более точное измерение тепловых эффектов.

3. Результаты и их обсуждение

3.1 Эксперименты с открытыми образцами

По полученным экспериментальным кривым зависимости массы образцов от температуры для всех скоростей нагрева b рассчитывали степень разложения α по формуле:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f}, \quad (2)$$

где m_0 , m и m_f – начальная, текущая и конечная масса образца. На кривых зависимостей $\alpha(T)$ уже при $b = 4,64$ град·мин⁻¹ наблюдается существенное ускорение убыли массы в районе $T \sim 250^\circ\text{C}$. По данным ДСК при $b \geq 6,81$ град·мин⁻¹ происходит самовоспламенение (тепловой взрыв) образца. В случае протекания таких явлений при обработке результатов эти кривые не использовали.

Наряду с зависимостью текущей массы образцов от температуры на приборе SDT Q 600 регистрируется также скорость её изменения, а точнее величина

$$V_T = -\frac{100}{m_0} \cdot \frac{dm}{dT}, \quad (3)$$

имеющая размерность %·К⁻¹.

Зависимость $V_T(T)$ для $b = 0,681$ град·мин⁻¹ приведена на рис. 1. По этой кривой наглядно видно, что термическое разложение материала $K-2$ протекает в пять стадий. Стадия 1 относится к удалению из образца пластификатора ТМ, а также, вероятно, низкомолекулярных фракций полибутадиена. При этом степень конверсии α изменяется в среднем от 0 до $\sim 0,07-0,08$ для всех $b \leq 6,81$ град·мин⁻¹. Вероятной причиной появления пика 2 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 ($\sim 240^\circ\text{C}$) [19]. 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). Температурные интервалы термического разложения НМХ и АР существенно смещены в область низких температур по сравнению с разложением этих веществ в чистом виде.

Зависимость энергии активации процесса термического разложения композиции *K-2* от степени разложения приведена на рис. 2. Расчёт проведён методом Озава-Флинна-Уолла (OFW) [14]. Низкие значения E до $\alpha \leq 0,07 - 0,08$ соответствуют зоне испарения пластификатора. Дальнейший резкий рост E до максимума первого пика на кривой ($E \approx 188$ кДж·моль⁻¹, $\alpha \approx 0,11$) обусловлен взаимодействием ферроценового катализатора с АР.

Следующий пик на кривой $E(\alpha)$ ($E \approx 192$ кДж·моль⁻¹, $\alpha \approx 0,27$) характеризует максимальную скорость термического разложения октогена в составе *K-2*. 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⁻¹ (при $\alpha = 0,95$).

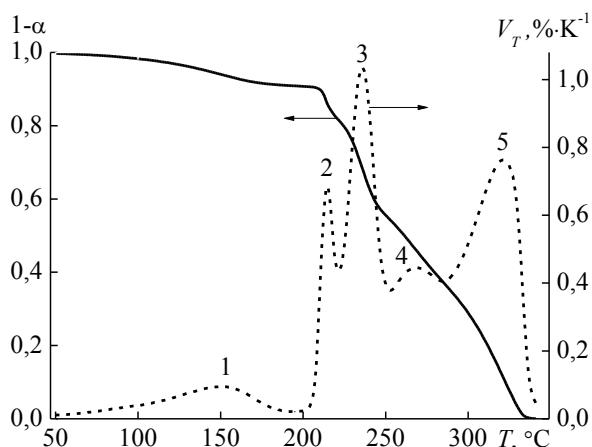


Рис. 1. Зависимость убыли массы $1-\alpha$ и скорости ее изменения $V_T(T)$ образца *K-2* от температуры при $b = 0,681$ град·мин⁻¹.

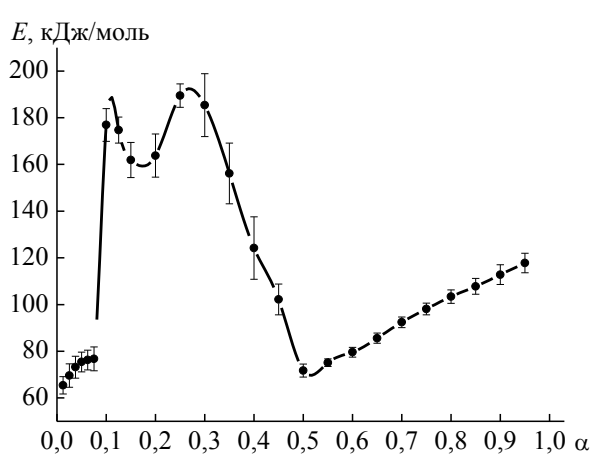


Рис. 2. Зависимость энергии активации термического разложения композиции *K-2* от степени конверсии α (открытые образцы).

Значение $E = 186,2 \pm 6,3$ кДж·моль⁻¹, полученное методом Киссинджера по пикам 2 (см. рис. 1) при скоростях нагрева от 0,464 до 2,15 град·мин⁻¹, удовлетворительно согласуется с найденным методом OFW.

При низких скоростях нагрева пики ДСК, соответствующие разложению НМХ и АР, выражены весьма слабо; оценка тепловых эффектов, реализуемых в открытых тиглях, некорректна.

3.2 Эксперименты с образцами, упакованными в фольгу

На графиках зависимостей скорости убыли массы от температуры пики, предположительно связанные с воздействием катализатора, практически не реализуются (см. рис. 3). Расчёт энергии активации по

кривым $\alpha(T)$ проводили методом Akahira-Sunose [14]. Результаты расчёта приведены на рис. 4. Кривая $E(\alpha)$ имеет один максимум при $\alpha \approx 0,45$, где $E \approx 182$ кДж·моль⁻¹. Стадия термического разложения НМХ и первая стадия разложения АР практически сливаются. В интервалах α от 0 до 0,1 и от 0,95 до 1,0 энергию активации не определяли из-за большого разброса исходных данных.

На кривых ДСК для образцов в фольге при $b \geq 0,681$ град·мин⁻¹ наблюдается тепловой взрыв (вспышка). При этом разлагаются все энергетические компоненты одновременно, масса образца сразу становится равной m_f . При всех $b < 5$ град·мин⁻¹ при упаковке в фольгу пик ДСК октогена смещается в область более высоких температур. Так, при $b = 1,0$ град·мин⁻¹ температура максимума пика возрастает с 236 до 253 °С.

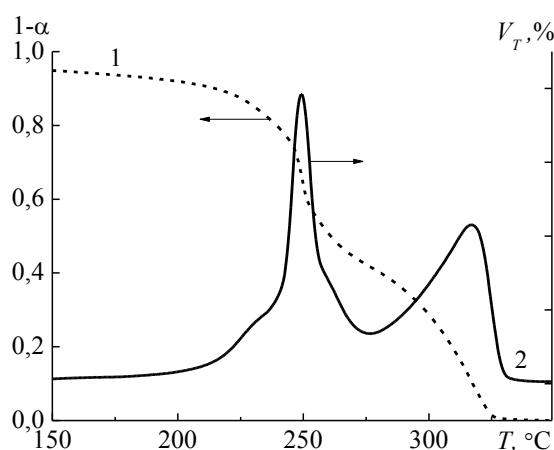


Рис. 3. Зависимость убыли массы (1) и скорости ее изменения (2) образца К-2 от температуры при $b = 1,0$ град·мин⁻¹ (образец в фольге).

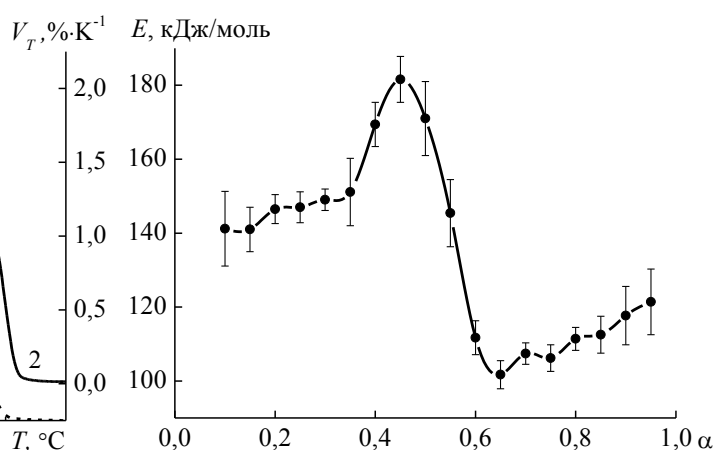


Рис. 4. Зависимость энергии активации термического разложения композиции К-2 от степени конверсии для образцов, упакованных в алюминиевую фольгу.

Изменение вида кривых ТГА и ДСК и положения экзотермических пиков разложения НМХ для образцов в фольге связано, по нашему мнению, с уменьшением скорости термического разложения АР. Торможению распада АР могут способствовать повышение парциального давления аммиака в упаковке и повышение концентрации ТМ в зоне реакции из-за уменьшения скорости испарения из образца. Эффекты замедления разложения АР в присутствии органических веществ и при повышении давления NH_3 были установлены и изучены в работе [20]. Сдвиг пиков разложения НМХ в сторону высоких температур обусловлен снижением концентрации продуктов разложения АР в зоне реакции.

Продукты разложения НМХ 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 $b = 1,0$ град·мин⁻¹ в открытой системе, в фольге и в герметичных тиглях равны соответственно 345,326 и 320 °С.

4. Заключение

Подходы к оценке характеристик термического разложения смесевых энергетических материалов методами термического анализа, изложенные в настоящей работе, применимы к исследованию 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, установления корреляционных зависимостей между характерными точками на термограммах ДСК/ТГА и температурами самовоспламенения, вспышки, начала интенсивного термического разложения и др. Кинетические данные для области относительно низких температур и значений степени конверсии α могут быть использованы для расчёта параметров миграции пластификаторов.

Библиографический список

1. **Singh, A.** Thermal decomposition and kinetics of plastic bonded explosives based on mixture of HMX and TATB with polymer matrices / A. Singh, T.C. Sharma, M. Kumar, et al. // Defence Technology. – 2017. – V. 13. – I. 1. – P. 22-32.
2. **Glascoe, E.A.** The response of the HMX-based material PBXN-9 to thermal insults: thermal decomposition kinetics and morphological changes / E.A. Glascoe, P.C. Hsu, H.K. Springer, et al. // Thermochemica Acta. – 2011. – V. 515. – I. 1-2. – P. 58-66.
3. **Abd-Elghany, M.** Study of thermal reactivity and kinetics of HMX and its PBX by different methods / M. Abd-Elghany, T.M. Klapötke, A. Elbeih, S. Hassanein, T. Elshenawy // Chinese Journal of Explosives and Propellants. – 2017. – V. 40. – I. 2. – P. 24-32.
4. **Lee, J.-S.** Thermal properties and shelf life of HMX-HTTPB based plastic-bonded explosives / J.-S. Lee, C.-K. Hsu // Thermochemica Acta. 2002. – V. 392-393. – P. 153-156.
5. **Вейше, В.** Расчет скоростей горения твердого топлива на основе кинетики разложения конденсированной фазы / В. Вейше, Дж. Веноград // Физика горения и взрыва. – 2000. – Т. 36. – № 1. – С. 138-148.
6. **Chaves, F.R.** Slow cook-off simulation of PBX based on RDX / F.R. Chaves, J.C. Góis // Journal of Aerospace Technology and Management. – 2017. – V. 9. – № 2. – P. 225-230.
7. **Fathollahi, M.** Particle size effects on thermal decomposition of energetic material / M. Fathollahi, S.M. Pourmortazavi, S.G. Hosseini // Journal of Energetic Materials. – 2008. – V. 26. – I. 1. – P. 52-69.
8. **Zhang, Ling-ke** Experimental study on thermal decomposition kinetics of natural ageing AP/HTTPB base bleed composite propellant / Ling-ke Zhang, Xiang-yang Zheng // Defence Technology. – 2018. – V. 14. – I. 5. – P. 422-425.
9. **Gonçalves, R.F.B.** Thermal decomposition kinetics of aged solid propellant based on ammonium perchlorate – AP/HTTPB binder / R.F.B. Gonçalves, J.A.F.F. Rocco, K. Iha // In:

Applications of calorimetry in a wide context - differential scanning calorimetry, isothermal titration calorimetry and microcalorimetry; ed. by A.A. Elkordy. – 2013. – Ch. 14. – P. 325-342.

10. **Babar, Z.-ud-din** Thermal decomposition and kinetic evaluation of composite propellant material catalyzed with nano magnesium oxide / Z.-ud-din Babar, A.Q. Malik // NUST Journal of Engineering Sciences. – 2014. – V. 7. – № 1. – P. 5-14.

11. **Jangid, S.K.** Studies on sheet explosive formulation based on octahydro-1,3,5,7-teranitro-1,3,5,7-tetrazociane and hydroxyl terminated polybutadiene / S.K. Jangid, M.K. Singh, V.J. Solanski, R.K. Sinha, K.P.S. Murthy // Defence Science Journal. – 2017. – V. 67. – № 6. – P. 617-622.

12. **Li, Yu-bin** The effect of wax coating, aluminum and ammonium perchlorate on impact sensitivity of HMX / Yu-bin Li, Li-ping Pan, Zhi-jian Yang, Fei-van Gong, Xue Zheng, Guan-song He // Defence Technology. – 2017. – V. 13. – I. 6. – P. 422-427.

13. **Sell, T.** Thermal decomposition kinetics of PBAN-binder and composite solid rocket propellants / T. Sell, S. Vyazovkin, C.A. Wight // Combustion and Flame. – 1999. – V. 119. – I. 1-2. – P. 174-181.

14. **Vyazovkin, S.** ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data / S. Vyazovkin S., A.K. Burnham, J.M. Criado, et al. // Thermochemica Acta. – 2011. – V. 520. – I. 1-2. – P. 1-19.

15. **Vyazovkin, S.** Kinetics of thermal decomposition of cubic ammonium perchlorate / S. Vyazovkin, C.A. Wight // Chemical Materials. – 1999. – V. 11. – I. 11. – P. 3386-3393.

16. **Коптелов, А.А.** Особенности применения дифференциальной сканирующей калориметрии к исследованию кинетики термического разложения энергетических материалов / А.А. Коптелов, Ю.М. Милёхин, Д.Н. Садовничий, Н.И. Шишов // Теплофизика высоких температур. – 2008. – Т. 46. – № 2. – С. 290-304.

17. **Попок, В.Н.** Тепловой взрыв смесевых энергетических материалов на основе различных горюче-связующих и окислителей / В.Н. Попок, К.Ф. Ильиных // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 33. – № 3. – С. 42-48.

18. **Милёхин, Ю.М.** Испарение пластификатора из топлива типа NEPE / Ю.М. Милёхин, А.А. Коптелов, Н.И. Шишов, И.А. Коптелов, А.А. Рогозина // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – Вып. 5. – С. 688-699.

19. **Xiao, F.** Synthesis and characterization of ferrocenyl-functionalized polyester dendrimers and catalytic performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate / F. Xiao, X. Sun, X. Wu, J. Zhao, Y. Luo // Journal of Organometallic Chemistry. – 2012. – V. 713. – P. 96-103.

20. **Светлов, Б.С.** О механизме термического разложения перхлората аммония / Б.С. Светлов, В.А. Коробан // Физика горения и взрыва. – 1970. – № 1. – С. 12-18.

References:

1. **Singh, A.** Thermal decomposition and kinetics of plastic bonded explosives based on mixture of HMX and TATB with polymer matrices / A. Singh, T.C. Sharma, M. Kumar, et al. // Defence Technology. – 2017. – V. 13. – I. 1. – P. 22-32.

2. **Glascoe, E.A.** The response of the HMX-based material PBXN-9 to thermal insults: thermal decomposition kinetics and morphological changes / E.A. Glascoe, P.C. Hsu, H.K. Springer, et al. // Thermochemica Acta. – 2011. – V. 515. – I. 1-2. – P. 58-66.

3. **Abd-Elghany, M.** Study of thermal reactivity and kinetics of HMX and its PBX by different methods / M. Abd-Elghany, T.M. Klapötke, A. Elbeih, S. Hassanein, T. Elshenawy

- // Chinese Journal of Explosives and Propellants. – 2017. – V. 40. – I. 2. – P. 24-32.
4. **Lee, J.-S.** Thermal properties and shelf life of HMX-HTPB based plastic-bonded explosives / J.-S. Lee, C.-K. Hsu // *Thermochimica Acta*. 2002. – V. 392-393. – P. 153-156.
5. **Waesche, R.H.W.** Calculation of solid-propellant burning rates from condensed-phase decomposition kinetics / R.H.W. Waesche, J. Wenograd // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2000. – V. 36. – № 1. – P. 125-134.
6. **Chaves, F.R.** Slow cook-off simulation of PBX based on RDX / F.R. Chaves, J.C. Góis // *Journal of Aerospace Technology and Management*. – 2017. – V. 9. – № 2. – P. 225-230.
7. **Fathollahi, M.** Particle size effects on thermal decomposition of energetic material / M. Fathollahi, S.M. Pourmortazavi, S.G. Hosseini // *Journal of Energetic Materials*. – 2008. – V. 26. – I. 1. – P. 52-69.
8. **Zhang, Ling-ke** Experimental study on thermal decomposition kinetics of natural ageing AP/HTPB base bleed composite propellant / Ling-ke Zhang, Xiang-yang Zheng // *Defence Technology*. – 2018. – V. 14. – I. 5. – P. 422-425.
9. **Gonçalves, R.F.B.** Thermal decomposition kinetics of aged solid propellant based on ammonium perchlorate – AP/HTPB binder / R.F.B. Gonçalves, J.A.F.F. Rocco, K. Iha // In: *Applications of calorimetry in a wide context - differential scanning calorimetry, isothermal titration calorimetry and microcalorimetry*; ed. by A.A. Elkordy. – 2013. – Ch. 14. – P. 325-342.
10. **Babar, Z.-ud-din** Thermal decomposition and kinetic evaluation of composite propellant material catalyzed with nano magnesium oxide / Z.-ud-din Babar, A.Q. Malik // *NUST Journal of Engineering Sciences*. – 2014. – V. 7. – № 1. – P. 5-14.
11. **Jangid, S.K.** Studies on sheet explosive formulation based on octahydro-1,3,5,7-teranitro-1,3,5,7-tetrazociane and hydroxyl terminated polybutadiene / S.K. Jangid, M.K. Singh, V.J. Solanski, R.K. Sinha, K.P.S. Murthy // *Defence Science Journal*. – 2017. – V. 67. – № 6. – P. 617-622.
12. **Li, Yu-bin** The effect of wax coating, aluminum and ammonium perchlorate on impact sensitivity of HMX / Yu-bin Li, Li-ping Pan, Zhi-jian Yang, Fei-van Gong, Xue Zheng, Guan-song He // *Defence Technology*. – 2017. – V. 13. – I. 6. – P. 422-427.
13. **Sell, T.** Thermal decomposition kinetics of PBAN-binder and composite solid rocket propellants / T. Sell, S. Vyazovkin, C.A. Wight // *Combustion and Flame*. – 1999. – V. 119. – I. 1-2. – P. 174-181.
14. **Vyazovkin, S.** ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data / S. Vyazovkin S., A.K. Burnham, J.M. Criado, et al. // *Thermochimica Acta*. – 2011. – V. 520. – I. 1-2. – P. 1-19.
15. **Vyazovkin, S.** Kinetics of thermal decomposition of cubic ammonium perchlorate / S. Vyazovkin, C.A. Wight // *Chemical Materials*. – 1999. – V. 11. – I. 11. – P. 3386-3393.
16. **Koptelov, A.A.** Special features characteristic of the use of differential scanning calorimetry for the investigation of the kinetics of thermal decomposition of energetic materials / A.A. Koptelov, Yu.M. Milyokhin, D.N. Sadovnichii, N.I. Shishov // *High Temperature*. – 2008. – V. 46. – I. 2. – P. 261-274.
17. **Popok, V.N.** Thermal explosion of mixed energy materials based on various combustible binders and oxidizing agents / V.N. Popok, K.F. Il'inykh // *Butlerovskie soobshcheniya*. – 2013. – V. 33. – № 3. – P. 42-48. (In Russian).
18. **Milekhin, Y.M.** Evaporation of plasticizer from NEPE type propellant / Y.M. Milekhin, A.A. Koptelov, N.I. Shishov, I.A. Koptelov, A.A. Rogozina // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2018. – V. 91. – I. 5. – P. 802-812.
19. **Xiao, F.** Synthesis and characterization of ferrocenyl-functionalized polyester dendrimers

and catalytic performance for thermal decomposition of ammonium perchlorate / F. Xiao, X. Sun, X. Wu, J. Zhao, Y. Luo // Journal of Organometallic Chemistry. – 2012. – V. 713. – P. 96-103.

20. Svetlov, B.S. Thermal decomposition mechanism of ammonium perchlorate / B.S. Svetlov, V. A. Koroban // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 1970. – V. 6. – I. 1. – P 9-14.

Original paper

THERMAL DECOMPOSITION KINETICS OF AN ENERGY COMPOSITE MATERIAL ON THE BASIS OF INERT BINDING

Yu.M. Milekhin, A.A. Koptelov, I.A. Koptelov, A.A. Rogozina
Federal Center for Dual Technologies «Soyuz», Dzerzhinsky, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.206

Abstract: The results are presented of the study of thermal decomposition kinetics of the *K*–2 model mixed energetic material, the main components of which are ammonium perchlorate, octogen, aluminum and an inert binder, polybutadiene, plasticized with transformer oil. The activation energy *E* was determined by isoconversion methods and the Kissinger method according to thermal analysis at heating rates *b* < 5 K / min. In an open system, the evaporation of plasticizer ($E_{min} = 65$ kJ / mol), thermal decomposition of octogen ($E_{max} = 192$ kJ/mol) and ammonium perchlorate are successively realized in the samples. When limiting the free exit of gaseous reaction products, the peaks of the maximum heat release rate in octogen shift to the region of higher temperatures, the thermal decomposition of *K*–2 is completed earlier than in the open system. An explanation of the mechanism of this phenomenon is proposed.

Keywords: energetic material, octogen, ammonium perchlorate, thermal decomposition, activation energy.

Милёхин Юрий Михайлович – д.т.н., академик РАН, генеральный директор ФГУП «Федеральный центр двойных технологий «Союз»

Коптелов Александр Александрович – д.т.н., главный научный сотрудник ФГУП «Федеральный центр двойных технологий «Союз»

Коптелов Игорь Александрович – инженер ФГУП «Федеральный центр двойных технологий «Союз»

Рогозина Анна Александровна – инженер ФГУП «Федеральный центр двойных технологий «Союз»

Yurii M. Milekhin – Dr. Sc., Academician of the Russian Academy of Sciences, General Director, Federal Center for Dual Technologies «Soyuz»

Alexander A. Koptelov – Dr. Sc., Chief Researcher, Federal Center for Dual Technologies «Soyuz»

Igor A. Koptelov – Engineer, Federal Center for Dual Technologies «Soyuz»

Anna A. Rogozina – Engineer, Federal Center for Dual Technologies «Soyuz»

Поступила в редакцию/received: 26.09.2019; после рецензирования/ revised: 28.10.2019; принята/accepted 16.11.2019.