

## ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ, ПОДВЕРГНУТОГО ВОЗДЕЙСТВИЮ $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ

А. А. Коптелов, Ю. М. Милёхин

Федеральный центр двойных технологий «Союз», 140090 Дзержинский, fcdt@monnet.ru

Приведены результаты исследования термического разложения исходных и облученных  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  образцов перхлората аммония (ПХА) методами дифференциальной сканирующей калориметрии и динамической термогравиметрии при скоростях нагрева  $b = 0.1 \div 0.3$  К/с. Облучение проводили на воздухе при температуре  $298 \pm 2$  К и мощности дозы  $\approx 0.2$  Гр/с в диапазоне поглощенных доз  $D = 0 \div 150$  кГр. Показано, что предварительное облучение существенно трансформирует картину термического разложения ПХА в динамическом режиме нагрева: одностадийный процесс разложения необлученных образцов, протекающий при  $b = 0.107$  К/с в диапазоне температур  $625 \div 743$  К, сменяется многостадийным. При  $D = 150$  кГр экзотермические превращения, сопровождающиеся заметной потерей массы образцов, наблюдаются начиная с 473 К. Установлено, что в пределах экспериментальных погрешностей суммарный тепловой эффект разложения ПХА не зависит от поглощенной дозы и составляет в среднем  $-1150$  кДж/кг.

Ключевые слова: перхлорат аммония,  $\gamma$ -излучение, термическое разложение, тепловые эффекты, кинетические параметры.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование влияния облучения на термическое разложение индивидуальных высокоэнергетических веществ (ВЭВ) представляет интерес в связи с анализом взаимодействия  $\gamma$ -излучения с компонентами энергетических конденсированных систем (ЭКС) [1] в экстремальных условиях эксплуатации (например, в условиях космического пространства) и, в перспективе, в связи с оценкой возможности радиационной модификации их рабочих характеристик. Предварительное облучение позволяет также в наиболее чистом виде изучать изменение термической стабильности и комплекса физических свойств ВЭВ, обусловленных повреждениями кристаллической фазы.

Значительная часть экспериментальных данных по исследованию термического разложения ВЭВ (в том числе и перхлората аммония (ПХА)) получена методами, связанными с измерением объема выделившихся газов и их состава в изотермических условиях [2]. При этом степень разложения  $\eta$  ВЭВ и ЭКС рассчитывается как отношение текущего давления к предельному его значению в замкнутом объеме, соответствующему полному разложению образца. Полученные таким образом данные о кинетике газовой выделенности могут быть использованы в основном при анализе изменения

эксплуатационных характеристик ЭКС в условиях длительного хранения. Методы, основанные на измерении тепловыделения при нагревании (наиболее приемлемые для анализа процессов горения ВЭВ и ЭКС), дают, как правило, иные значения эффективных (кажущихся) кинетических констант. Среди последней группы методов необходимо прежде всего отметить метод дифференциальной сканирующей калориметрии, обеспечивающий динамический режим подъема температуры в широком диапазоне скоростей нагрева. Такие условия проведения опыта по сравнению с изотермическими в большей степени соответствуют условиям прогрева ВЭВ и ЭКС в режиме горения. Изменение режима температурного воздействия может привести к изменению лимитирующих стадий разложения и соотношения скоростей различных конкурирующих процессов [3]. Поэтому в ряде исследовательских центров созданы экспериментальные установки, в которых скорости нагрева образцов ВЭВ существенно приближены к скоростям, реализуемым в режиме горения, и достигают 1500 К/с [4].

Несмотря на то, что изучению свойств ПХА посвящено уже более 1000 оригинальных работ [3], единого мнения о механизме и кинетике его термического разложения до сих пор не сформировалось. Существенными противоречиями характеризу-

ются и опубликованные данные о влиянии облучения на физико-химические характеристики ПХА, что в значительной степени может быть связано с различием условий облучения и хранения образцов (вид и длительность радиационного воздействия, мощность поглощенной дозы, температура, состав и давление окружающей среды и др.).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Закономерности термического разложения ПХА в изотермических условиях описаны в работе [2]. Различают низкотемпературную ( $T \leq 573 \div 593$  К) и высокотемпературную ( $T > 593$  К) стадии процесса. При  $T = 468 \div 563$  К после разложения 30 ÷ 35 % образца реакция резко замедляется, хотя остаток представляет собой практически чистый ПХА. При  $T \geq 593$  К распад протекает до конца за приемлемое время. Характер разложения ПХА существенно зависит от давления продуктов распада над поверхностью образцов. Как первая, так и вторая стадия разложения в открытой системе (при  $T = 513 \div 873$  К) могут быть удовлетворительно описаны уравнением

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

где  $\eta$  — степень разложения,  $t$  — время,  $E$  — энергия активации,  $A$  — предэкспоненциальный множитель,  $n$  — порядок реакции,  $R$  — газовая постоянная. Значения кинетических параметров, взятые из работы [2] и приведенные в таблице, соответствуют первой (строки 3, 4) и второй (строки 5–8) стадиям разложения. При  $T = 469 \div 553$  К для описания кинетических кривых используются также двучленные уравнения автокатализа [2, 5].

В настоящей работе термическое разложение ПХА изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и динамической термогравиметрии (ТГ); использовали приборы ДСМ-2 [6] и термоанализатор «Дериватограф» [7]. Эксперименты проводили на воздухе при нормальном давлении, в ДСК-опытах — с образцами исходной массой  $m_0 = 0.5 \div 3.0$  мг при скоростях нагрева  $b = 0.107$  и  $0.214$  К/с; в ТГ-опытах — с образцами с  $m_0 = 50$  мг при средней скорости нагрева  $0.26$  К/с. В ДСК- и ТГ-опытах применяли рабочие ячейки (тигли), изготовленные соответственно из алюминия и оксида алюминия.

Кинетические характеристики процесса термического разложения перхлората аммония

№ п/п	Метод исследования	$T_1 \div T_2$ , К <sup>в)</sup>	$n$	$A$ , с <sup>-1</sup>	$E$ , кДж/моль
1	ДСК <sup>а)</sup>	633 ÷ 740	0	$3.78 \cdot 10^{14}$	$209 \pm 5$
2	ДСК <sup>б)</sup>	633 ÷ 750	0	$1.50 \cdot 10^{17}$	$245 \pm 6$
3	Выделение газа	668 ÷ 726	1	$1.00 \cdot 10^9$	133.9
4	Выделение Cl <sub>2</sub> + HCl	513 ÷ 873	1	$1.58 \cdot 10^8$	113.0
5	Весовой	533 ÷ 653	0	$5.62 \cdot 10^6$	136.0
6	Линейный пиролиз	553 ÷ 773	0	$6.31 \cdot 10^6$	126.4
7	ДТА	613 ÷ 708	0.5	$4.47 \cdot 10^7$	133.9
8	Выделение продуктов	513 ÷ 873	1	$1.58 \cdot 10^7$	133.9

Примечания. <sup>а)</sup>  $b = 0.107$  К/с, <sup>б)</sup>  $b = 0.214$  К/с — данные авторов; остальные данные взяты из работы [2]. <sup>в)</sup> Температурные интервалы, в которых рассчитаны кинетические параметры.

Влияние  $\gamma$ -облучения ( $^{60}\text{Co}$ ) на термическое разложение изучали на образцах двух партий промышленных модификаций ПХА со средними размерами частиц 18 и 24 мкм [1]; существенных отличий в характере их разложения не обнаружено. Образцы облучали в открытых стеклянных ампулах на воздухе при температуре  $298 \pm 2$  К и относительной влажности  $\approx 35$  % в диапазоне доз  $0 \leq D \leq 150$  кГр, мощность дозы, определенная калориметрическим методом [8], составляла  $0.19 \pm 0.01$  Гр/с. Одна из особенностей указанных условий облучения проявилась в линейном увеличении массы образцов с ростом поглощенной дозы, составившем в среднем  $2 \cdot 10^{-3}$  %/кГр (при любом виде радиационного воздействия в вакууме наблюдается приблизительно такая же по порядку величины потеря массы образцов [9]).

Сравнение наших экспериментальных данных ДСК и зависимостей  $d\eta/dT$  от температуры, рассчитанных для  $b = 0.107$  К/с по уравнению

$$\frac{d\eta}{dT} = \frac{A}{b} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-\eta)^n \quad (2)$$

с использованием кинетических параметров работы [2], приведено в таблице и на рис. 1. Кривая 1 — аппроксимация данных ДСК ( $1'$ )

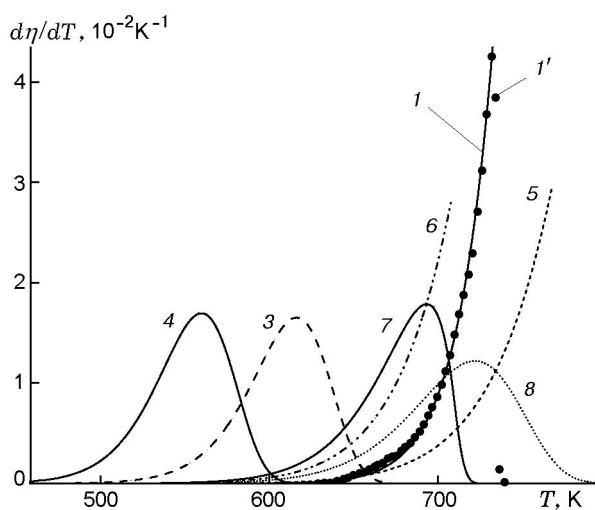


Рис. 1. Экспериментальная (1') и рассчитанные по уравнению (2) (1, 3–8) при  $b = 0.107$  К/с кривые термического разложения необлученного ПХА:

номера кривых соответствуют номерам в таблице; наибольшие значения  $d\eta/dT$  на кривых 1, 5, 6 соответствуют окончанию разложения ( $\eta \approx 1$ )

уравнением (2); соответствующие кинетические параметры, найденные итерационным методом [10], приведены в строках 1, 2 таблицы. Для того чтобы использовать уравнение (2) при описании кинетики разложения в режиме динамического нагрева, необходимо и достаточно убедиться в правомерности использования уравнения (1); этот факт был доказан в работе [11].

По нашим данным разложение необлученного ПХА при  $b = \text{const}$  протекает в одну стадию (см. рис. 1), что согласно [12] свидетельствует о высокой степени чистоты исследуемых образцов. Наилучшая аппроксимация экспериментальных результатов (точки 1') достигается при  $n = 0$ . Температурный интервал разложения достаточно близок к рассчитанному по кинетическим данным (строки 5 и 6 таблицы), однако найденное методом ДСК значение эффективной энергии активации при  $b = 0.107$  К/с существенно выше данных работы [2], а с увеличением скорости нагрева еще более возрастает (см. таблицу). В то же время наши значения  $E$  удовлетворительно согласуются с полученными методом линейного пиролиза [13] при температурах  $688 \div 748$  К ( $\approx 250$  кДж/моль). Еще более высокие энергии активации ( $E = 540 \div 670$  кДж/моль) для высокотемпературной стадии разложения ПХА

в неизотермическом режиме нагрева получены в работе [12]. Возрастание кажущейся энергии активации с увеличением  $b$ , возможно, свидетельствует о предспинодальном ускорении процесса термического разложения [14] (по данным работы [14] температура достижимого перегрева ПХА составляет 768 К).

По данным [2, 13] и ряда других работ влияние облучения на термическое разложение ПХА проявляется в увеличении констант скоростей реакции в уравнениях типа (1) или уравнениях, описывающих автокаталитические процессы, что должно приводить к смещению кривых на рис. 1 в область более низких температур. Однако характер термограмм облученных образцов ПХА, полученных в динамическом режиме, значительно сложнее (рис. 2). Разложение начинается в ромбической форме при  $T \approx 473 \div 479$  К. Началу перехода из ромбической в кубическую форму кристаллов соответствует  $T = 513 \div 516$  К, и с ростом дозы эта температура не изменяется. Облучение практически не влияет на теплоту перехода; ее среднее экспериментальное значение для всех доз  $79 \pm 4$  кДж/кг, что соответствует данным работы [13] ( $81.9 \pm 7.1$  кДж/кг). При  $T \approx 573$  К скорость разложения падает до нуля, затем опять возрастает. При дальнейшем разложении наблюдаются два максимума скорости при температурах  $643 \div 650$  и  $708 \div 710$  К. Разложение полностью заканчивается при  $T = 714 \div 718$  К.

Форма и площадь экзотермических пиков в отдельных опытах, выполненных методом дифференциального термического анализа (ДТА), заметно различаются даже при одинаковых исходной массе образца и скорости нагрева. Сравнение средних значений двух групп измерений суммарного теплового эффекта термического разложения ( $Q_\Sigma$ ), относящихся к необлученным образцам ПХА и образцам, облученным дозой 150 кГр, по  $t$ -критерию [15] показало, что различие между ними статистически незначимо. Объединение результатов этих групп измерений дает значение  $Q_\Sigma = -1150 \pm 120$  кДж/кг (приведена случайная составляющая предельной погрешности измерений при доверительной вероятности 0.95). Оценка неисключенной систематической погрешности определения тепловых эффектов в данном случае весьма затруднительна. Наибольшую сложность представляет неопределенность положения базовой линии при ограни-

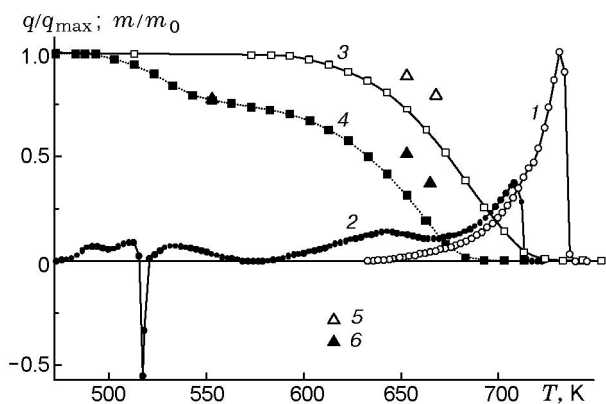
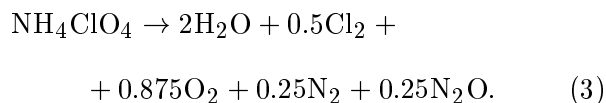


Рис. 2. Температурная зависимость относительной удельной мощности тепловыделения ( $q/q_{\max}$ , кривые 1, 2;  $q_{\max} = 5.65 \cdot 10^3$  Вт/кг, ДСК,  $b = 0.107$  К/с,  $m_0 = 1$  мг) и относительной массы образцов ПХА ( $m/m_0$ , кривые 3, 4, точки 5, 6) при разложении необлученных (1, 3, 5) и облученных дозой 150 кГр (2, 4, 6) образцов ПХА:

данные 3, 4 получены методом ТГ при  $b = 0.26$  К/с и  $m_0 = 50$  мг, 5, 6 — взвешиванием образцов после их нагрева в приборе ДСК до данной температуры со скоростью 0.107 К/с и охлаждения со скоростью 0.8 К/с

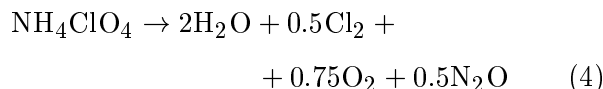
чении пиков на термограммах. Известно также, что характер разложения большинства кристаллических окислителей сильно зависит от целого ряда факторов (следы примесей, степень диспергирования, различие в плотности упаковки образцов и т. д.), что подтверждается и нашими экспериментами с ПХА. Кроме того, при достаточно высоких скоростях нагрева реализуются условия для воспламенения исследуемого образца ВЭВ или его части до достижения заметных значений  $\eta$  [16, 17].

Сравним полученный результат с оценками  $Q_{\Sigma}$  по схемам реакций разложения ПХА, представленным в литературных источниках. Для разложения в изотермическом режиме (473 ÷ 553 К) в открытой системе предложено следующее уравнение [2]:

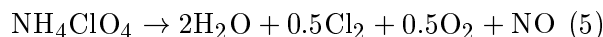


Принимая теплоту образования ПХА равной  $-70.67$  ккал/моль [1], а теплоты образования остальных веществ — по данным [18] (вода — пар), получим изменение энтальпии  $\Delta H = -40.02$  ккал/моль или тепловой эффект реакции (в расчете на 1 кг ПХА)  $Q_{\Sigma} =$

$-1425$  кДж/кг. В работе [19] для низкотемпературной стадии ( $T < 573$  К) предложена схема разложения



( $Q_{\Sigma} = -1250$  кДж/кг), а для высокотемпературной стадии — реакция



( $Q_{\Sigma} = -832$  кДж/кг).

В работе [13] для адиабатического разложения с температурой пламени 1385 К предложена реакция



( $Q_{\Sigma} = -1356$  кДж/кг). Анализ термического разложения ПХА осложняется возможностью протекания реакции диссоциации ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$ ), сопровождающейся большим поглощением тепла ( $\Delta H \approx +58$  ккал/моль,  $Q \approx +2000$  кДж/кг).

Поскольку в условиях ДСК на холодных частях установки идентифицируются следы HCl, а в продуктах разложения — NO, фактическая брутто-реакция разложения, вероятно, соответствует промежуточному варианту между процессами (5) и (6). Отношение теплового эффекта  $Q_1$ , реализуемого в первой стадии неизотермического разложения ( $T \leq 573$  К) облученных образцов ПХА, к суммарному тепловому эффекту  $Q_{\Sigma}$  в диапазоне  $D = 0 \div 150$  кГр закономерно возрастает с увеличением дозы; это отношение можно приближенно аппроксимировать соотношением

$$\frac{Q_1}{Q_{\Sigma}} = \alpha\sqrt{D}, \quad (7)$$

где среднее значение постоянной  $\alpha$  в диапазоне  $0 \leq D \leq 150$  кГр равно  $0.0186$  кГр $^{-0.5}$ . Уровень тепловыделения в первой стадии процесса разложения удовлетворительно согласуется с результатами измерения потери массы образцов при нагревании. Это подтверждается соответствием относительных величин  $m/m_0$  при  $T = 553$  К, регистрируемых в ТГ-опытах и определенных взвешиванием образцов с  $m_0 = 1$  мг после нагревания в приборе ДСК со скоростью 0.107 К/с и быстрого охлаждения (0.8 К/с) до комнатной температуры (точка 6 на рис. 2). При  $T > 553$  К степень разложения в ТГ-

опытах, отнесенная к одной и той же температуре, несмотря на более высокую скорость нагрева, существенно выше степени разложения в приборе ДСК. Этот эффект можно объяснить «саморазогревом» образцов в ТГ-опытах, обусловленным значительно более высоким термическим сопротивлением в системе «образец — источник тепла» [6] и большей массой исследуемых образцов.

Соотношение (7), возможно, свидетельствует о том, что низкотемпературная стадия разложения обусловлена диффузией в глубь кристаллов ПХА реакционноспособных продуктов, образующихся на поверхности при облучении на воздухе. При достаточно больших временах облучения  $\tau$  массовый поток этих продуктов по аналогии с работой [20] можно считать пропорциональным  $\tau^{0.5}$  (заметим, что дозе 150 кГр в наших условиях соответствует время облучения  $7.9 \cdot 10^5$  с). При этом масса реагента, диффундировавшего за время  $\tau$ , и тепловой эффект следуют зависимости  $\tau^{0.5}$  (или  $D^{0.5}$ ). Эти предварительные качественные соображения, разумеется, требуют экспериментальной проверки.

Необходимо отметить, что работы, в которых наряду с данными о кинетических параметрах термического разложения ВЭВ приводятся экспериментальные значения экзотермического теплового эффекта, весьма немногочисленны. Однако именно этот параметр может служить критерием корректности сопоставления кинетических констант, найденных с использованием разных калориметрических методов и приборов. При этом совпадение измеренных значений  $Q_{\Sigma}$ , конечно, не является основанием идентичности схем протекающих реакций. В то же время различие суммарных тепловых эффектов, найденных в разных условиях, однозначно подтверждает протекание брутто-реакции «конденсированное ВЭВ → газообразные продукты» по различным каналам.

Анализ кинетики термического разложения ВЭВ по данным термического анализа имеет ряд существенных особенностей. Наряду с проблемой корректного ограничения пиков на термограммах ДСК, связанной с неопределенностью положения базовой («нулевой») линии, значительные трудности представляет также корректировка экспериментальных кривых на «термическое запаздывание» [6, 21]. Эта операция связана с дифференцированием экспериментальных кривых или с решением диффе-

ренциального уравнения теплового баланса методом последовательных приближений [22]. Такие процедуры в итоге могут привести к значительным погрешностям оценки кинетических констант, особенно в области относительно высоких скоростей нагрева, когда термическое сопротивление не только образца, но и прибора может изменяться в ходе опыта [6]. Исходя из этих соображений, авторы некоторых работ пришли к заключению о принципиальной некорректности обратной задачи неизотермической кинетики [14, с. 186]. Серьезным поводом для такого заключения является прежде всего тот факт, что определение энергии активации любым из известных методов обработки экспериментальных данных [7, 10] неизбежно включает операцию повторного дифференцирования скорректированных экспериментальных кривых. В результате ошибок при постановке экспериментов, интерпретации и математической обработке исходных кривых кинетические данные для ВВ, полученные разными авторами, существенно различаются. В качестве примера можно привести экспериментальные результаты исследования октогена [23, 24]. На момент выхода работы [23] энергия активации мономолекулярной реакции термического разложения этого ВЭВ, найденная в разных лабораториях, оценивалась в пределах  $184 \div 954$  кДж/моль. В одном из наиболее детальных исследований термического разложения октогена в твердой фазе, выполненных за последние годы методами ТГ, ДТА и ДСК [24], для реакции первого порядка при разных  $T$  и  $\eta$  приводятся значения  $E = 125 \div 216$  кДж/моль.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о существенном снижении термической стабильности перхлората аммония после предварительного  $\gamma$ -облучения. Этот результат качественно соответствует выводам ранее опубликованных работ. В то же время из-за большой сложности термограмм ДСК облученных образцов они не могут быть использованы для расчета формальных кинетических констант в рамках традиционных кинетических уравнений. Трудности интерпретации, формального описания, оценки и минимизации предельных погрешностей данных ДСК и ТГ не являются специфическими для ПХА, они присущи экспериментальным результатам, полученным при анализе ряда других высоко-

энергетических веществ. Можно привести далеко не единичные примеры, свидетельствующие о больших потенциальных возможностях термоаналитических методов применительно к исследованию взрывчатых веществ и мощных окислителей, однако даже кратко затронутые в настоящей работе методические проблемы препятствуют практической реализации этих возможностей. Для получения достоверной информации о кинетических и термодинамических параметрах термического разложения высокоэнергетических веществ в широком диапазоне интенсивностей радиационного, теплового и других видов воздействия необходимы как дальнейшее совершенствование экспериментальной аппаратуры, так и разработка новых моделей физико-химических процессов, протекающих при нагреве этих веществ, и новых методов математической обработки первичных данных термоаналитических экспериментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Энергетические** конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь / Под ред. Б. П. Жукова. М.: Янус-К, 1999.
2. **Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А.** Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
3. **Смирнов Л. П.** Химическая физика разложения энергетических материалов. Проблемы и перспективы // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 11. С. 1210–1232.
4. **Kim E. S., Lee H. S., Mallery C. F., Thynell S. T.** Thermal decomposition studies of energetic materials using confined rapid thermolysis/FTIR spectroscopy // Combust. Flame. 1997. V. 110. P. 239–255.
5. **Физика взрыва** / Под ред. Л. П. Орленко. М.: Физматлит, 2004. Т. 1.
6. **Берштейн В. А., Егоров В. М.** Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
7. **Уэндландт У.** Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
8. **Коптелов А. А.** Калориметрический метод исследования радиационно-химических процессов в конденсированных средах // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 3. С. 157–160.
9. **Encyclopedia of Explosives and Related Items.** V. 9. US Army Armament Research and Development Command. Large Caliber Weapon Systems Laboratory. Dover, New Jersey, 1980.
10. **Коптелов А. А., Карязов С. В., Милёхин Ю. М.** Тепловые эффекты в  $\gamma$ -облученных эластомерах // Докл. АН. 2004. Т. 397, № 4. С. 493–498.
11. **Simmons E. L., Wendlandt W. W.** Non-isothermal rate equations // Thermochim. Acta. 1972. V. 3, N 6. P. 498–502.
12. **Саммонс Г. Д.** Изучение горения твердых ракетных топлив динамическим калориметрическим методом // Механизм, кинетика и катализ термического разложения и горения перхлората аммония. Новосибирск: Наука, 1970. С. 142–169.
13. **Джейкобс Р. В. М., Уайтхид Х. М.** Разложение и горение перхлората аммония // Там же. С. 5–141.
14. **Шленский О. Ф., Афанасьев Н. В., Шашков А. Г.** Терморазрушение материалов. Примеры и композиты при интенсивном нагреве. М.: Энергоатомиздат, 1996.
15. **Олейник Б. Н.** Точная калориметрия. М.: Изд-во стандартов, 1973.
16. **Барзыкин В. В.** Тепловой взрыв при линейном нагреве // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 1. С. 37–54.
17. **Коптелов А. А., Милехин Ю. М., Садовничий Д. Н.** Влияние  $\gamma$ -облучения на характер термического разложения циклотетраметилтетранитроамина // Материалы XI Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. СПб., 2005. Т. 1. С. 76.
18. **Киреев В. А.** Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975.
19. **Орлов Б. В., Мазинг Г. Ю.** Термодинамические и баллистические основы проектирования ракетных двигателей на твердом топливе. М.: Машиностроение, 1968.
20. **Коптелов А. А., Карязов С. В., Шленский О. Ф.** Кинетика кристаллизации политетрафторэтилена под действием  $\gamma$ -излучения // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37, № 3. С. 185–190.
21. **Watson E. S., O'Neill M. J., Justin J., Brenner N.** A differential scanning calorimeter for quantitative differential thermal analysis // Anal. Chem. 1964. V. 36, N 7. P. 1233–1240.
22. **Коптелов А. А., Зеленев Ю. В.** Определение кинетических параметров тепловых процессов в разлагающихся теплозащитных материалах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46, вып. 3. С. 55–57.
23. **Kishore K.** Study of solid state kinetics by differential scanning calorimetry // Anal. Chem. 1978. V. 50, N 8. P. 1079–1083.
24. **Burnham A. K., Weese R. K.** Thermal decomposition of HMX // Proc. of 36th Intern. Annu. Conf. of ICT. Karlsruhe, FRG. June 28–July 1, 2005. P. 152.1–152.12.

Поступила в редакцию 6/IX 2006 г.