

РАСПАД ОКТОГЕНА В ЖИДКОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗАХ

П.Н.Столяров, Ю.А.Мисюрин, С.А.Атясов, А.А.Костерова

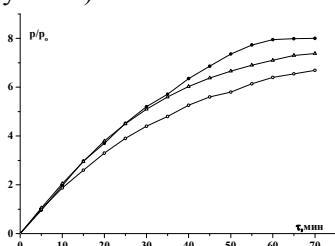
Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт химии и механики» (ГНЦ РФ ФГУП «ЦНИИХМ»), г. Москва, Россия

В книге [1] рассмотрены особенности разложения нитроароматических соединений и полученные кинетические параметры для мономолекулярной стадии распада октогена в газообразном и твердом состояниях, в расплаве и в растворе. Октоген имеет плоские нитрогруппы и энергия связи N-NO₂ в газовой фазе равна 40500 ккал/моль, предэкспоненциальный множитель равен 10^{14.5}с⁻¹.

Определению кинетических констант и механизма первичного акта распада октогена посвящена работа [2]. Авторы указывают, что имеется 8 возможных путей начальной стадии разложения (образование связи N-O-C с кислородом от NO₂, гетеролитический разрыв связи N-C, элиминирование CH₂NNO₂, деполимеризация в 4(CH₂NNO₂), разрыв N-NO₂, гомолитический разрыв связи N-C, элиминирование HONO или HNO₂). Для разрыва связи N-NO₂, авторы определили константу скорости $k=10^{16.4}\exp(-46200/RT)$. Авторы указывают, что полученное значение энергии активации достаточно хорошо согласуется со значениями 47 ккал/моль и 48 ккал/моль [3], 48 ккал/моль [4], 47 ккал/моль [5], однако выше, чем 41.2 ккал/моль [6] и меньше 59 ккал/моль [7] и 55 ккал/моль [8], полученными расчетным путем, либо из данных по распаду простейших нитраминол. Для гомолитического разрыва связи N-C авторы определили константу скорости $k=10^{18.0}\exp(-80000/RT)$, для элиминирования HONO или HNO₂ $k=10^{10.80}\exp(-38000/RT)$, для деполимеризации в 4(CH₂NNO₂), энергия активации равна 35,4 ккал/моль.

При изучение разложения октогена в газообразном состоянии в работах [9-10] предполагалось, что разложение подчиняется закономерностям уравнения первого порядка с кинетической константой $k=10^{14.2}\exp(-39500/RT)$ [9], в работе [10] $k=10^{12.5}\exp(-38000/RT)$ (температурный интервал 245-275°C, давление насыщенных паров октогена при 275°C 0,6 мм.рт.ст.).

В работе [11, 12] с использованием ДСК определены кинетические параметры разложения октогена в газовой фазе, $10^{20.179}\exp(-52900/RT)$ и $E<40000$ ккал/моль соответственно. В работе [13] полученные ранее данные [11-12] были обработаны методом наименьших квадратов: $k=10^{17.736}\exp(-46700/RT)$, $k=10^{12.8}\exp(-35400/RT)$, $k=10^{15.497}\exp(-36100/RT)$. Экспериментальные данные по разложению октогена в газовой фазе, полученные в работе [10], были описаны авторами данной статьи уравнением первого порядка (○) и последовательными реакциями первого порядка (Δ) (рисунок 1).



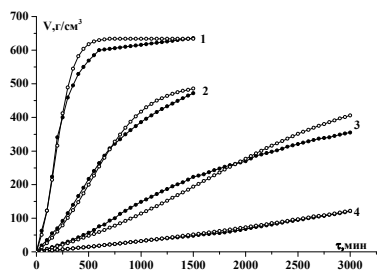
$$\begin{aligned}(\circ) \quad d\eta/d\tau &= 10^{12.7}\exp(-38000/RT)(1-\eta) \\(\Delta) \quad d\eta_1/d\tau &= 10^{13.0}\exp(-38000/RT)(1-\eta_1) \\d\eta_2/d\tau &= 10^{13.0}\exp(-380000/RT)(\eta_1-\eta_2) \\ \eta_{10} &= \eta_{20} = 4.0\end{aligned}$$

Рисунок 1 – Экспериментальные (●) и расчетные кривые разложения октогена

Экспериментальные данные были пересчитаны по формуле $P_n/P_o = P - (P_{max} - P)/7$, где P_n/P_o - давление, приведенное к диапазону изменений от 0 до 8, P_o - давление насыщенных паров октогена, P - измеряемое давление в опыте. Расчетные данные показывают, что и в газовой фазе разложение октогена имеет больше, чем одну лимитирующую стадию.

Исследование разложения 2% раствора октогена проводилось [14-17] в температурном диапазоне 171°C-215°C, константа скорости на начальном участке равна $10^{16}\exp(44900/RT)$, с⁻¹ [15] и $10^{14.9}\exp(42600/RT)$ [14] в динитробензоле и $10^{18.918}\exp(50200/RT)$ [17] в ацетоне (189°C-289°C), в Convalex-10 $E=50.3$ ккал/моль [16].

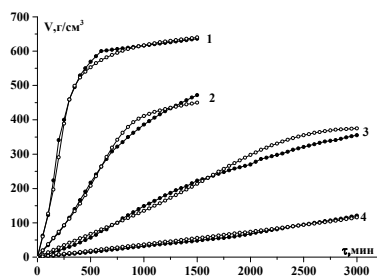
Экспериментальные данные по разложению 2% раствора октогена [15] были описаны с использованием нескольких моделей. На рисунке 2 представлены расчетные и экспериментальные данные по разложению октогена. Полученные данные показывают, что удовлетворительное совпадении расчетных и экспериментальных данных наблюдается для модели автокатализа первого порядка с мономолекулярной промежуточной стадией.



а)

$$A \rightarrow B \quad A+B \rightarrow 2B$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = 10^{16.1} \exp(-44900/RT)(1-\eta) + 10^{18.85} \exp(-489000/RT)(1-\eta)\eta$$

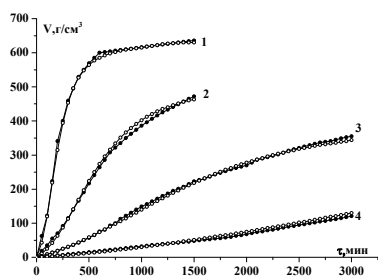


б)

$$A \rightarrow B+B \rightarrow C \quad A+C \rightarrow 2B+C$$

$$\frac{d\eta_1}{d\tau} = 10^{16.5} \exp(-44900/RT)(1-\eta_1) + 10^{19.85} \exp(-489000/RT)(1-\eta_1)\eta_2$$

$$\frac{d\eta_2}{d\tau} = 10^{16.6} \exp(-44900/RT)(\eta_1 - \eta_2)^2$$



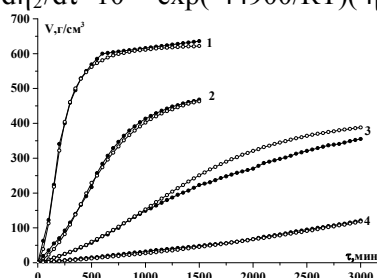
в)

$$A \rightarrow B \rightarrow C \quad A+C \rightarrow B+C$$

$$\frac{d\eta_1}{d\tau} = 10^{13.83} \exp(-40000/RT)(1-\eta_1)$$

$$10^{19.613} \exp(-499000/RT)(1-\eta_1)\eta_2$$

$$\frac{d\eta_2}{d\tau} = 10^{17.0} \exp(-44900/RT)(\eta_1 - \eta_2)$$



г)

$$A \rightarrow B+B \rightarrow C \quad A+C \rightarrow 2B+C$$

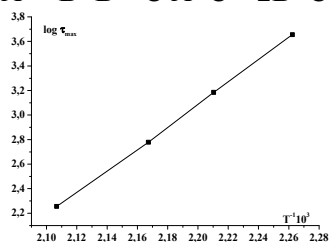
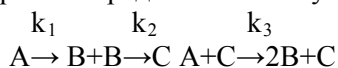
$$\frac{d\eta_1}{d\tau} = 10^{13.83} \exp(-40000/RT)(1-\eta_1) + 10^{19.56} \exp(-499000/RT)(1-\eta_1)\eta_2$$

$$\frac{d\eta_2}{d\tau} = 10^{17.0} \exp(-44900/RT)(\eta_1 - \eta_2)^2$$

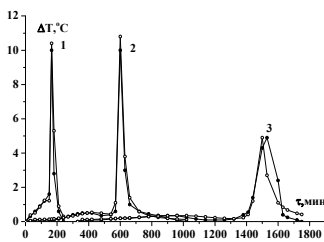
Рисунок 2 – Экспериментальные (●) и расчетные (○) кривые разложения октогена 1-200°C, 2 – 190°C, 3-180°C, 4 - 171°C

Авторы данной работы исследовали разложение растворов октогена в тротиле (80%, 70%, 50%, 10% и 5% содержания октогена в растворе). Экспериментальные и расчетные данные разложения раствор октогена в тротиле (80:20) приведены на рисунке 3. Анализ экспериментальных кривых показывает, что только часть октогена растворяется в тротиле, продукты распада растворенного октогена реагируют с тротилом, однако их конечные продукты не растворяют октоген.

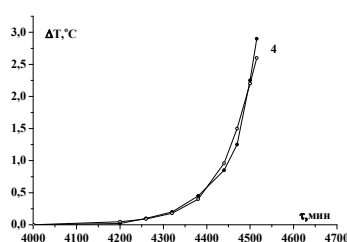
Для обработки экспериментальных данных использовались две независимые модели автокатализа первого порядка с бимолекулярной промежуточной стадией.



а)



б)



в)

$$1\text{-я стадия } k_1 = 10^{14.2} \exp(-40000/RT)$$

$$k_2 = 10^{15.0} \exp(-40000/RT)$$

$$k_3 = 10^{15.8} \exp(-40000/RT)$$

$$2\text{-я стадия } k_1 = 10^{14.405} \exp(-45000/RT)$$

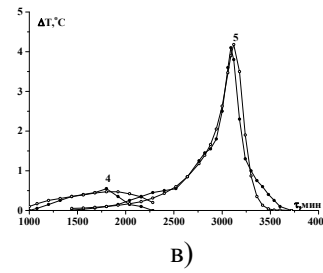
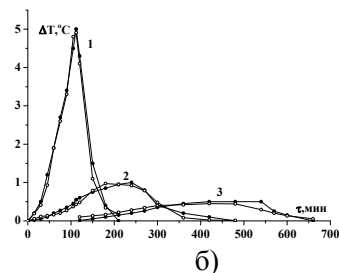
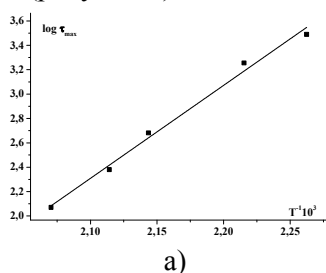
$$k_2 = 10^{15.55} \exp(-40000/RT)$$

$$k_3 = 10^{17.15} \exp(-40000/RT)$$

Рисунок 3 – Экспериментальные (●) и расчетные (○) кривые разложения октогена при температурах 1 – 201,7°C, 2 – 188°C, 3 - 179,4°C 4 - 169°C

Аналогичная картина наблюдается для раствора октогена с содержанием октогена 30% и 50%. Экспериментальные кривые 10% раствора октогена в тротиле для удовлетворительного описания также требуют модель с двумя независимыми стадиями. (рисунок 4), а 5% раствор

удовлетворительно описывается моделью с одной стадией, то есть отсутствует октоген в твердой фазе (рисунок 5).



а)

б)

в)

1-ая стадия ($\Delta T = 210,0^\circ\text{C} \div 180,0^\circ\text{C}$)

$$k_1 = 10^{16.3} \exp(-45000/RT)$$

$$k_2 = 10^{15.6} \exp(-40000/RT)$$

$$k_3 = 10^{15.55} \exp(-40000/RT)$$

2-ая стадия

$$k_1 = 10^{13.1} \exp(-39000/RT)$$

$$k_2 = 10^{15.45} \exp(-40000/RT)$$

$$k_3 = 10^{15.45} \exp(-40000/RT)$$

1-ая стадия $T = 169^\circ\text{C}$

$$k_1 = 10^{15.9} \exp(-45000/RT)$$

$$k_2 = 10^{15.6} \exp(-40000/RT)$$

$$k_3 = 10^{16.2} \exp(-40000/RT)$$

2-ая стадия

$$k_1 = 10^{12.45} \exp(-39000/RT)$$

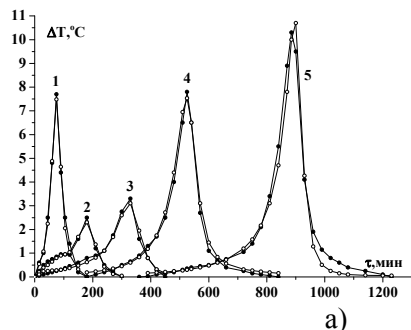
$$k_2 = 10^{15.45} \exp(-40000/RT)$$

$$k_3 = 10^{16.62} \exp(-40000/RT)$$

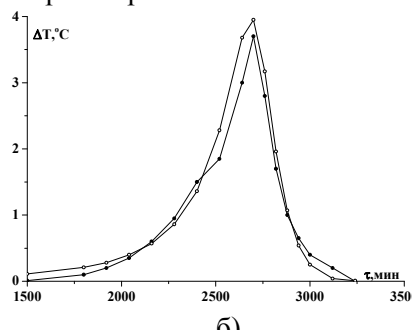
Рисунок 4 – Экспериментальные (●) и расчетные (○) кривые разложения октогена при температурах 1 – 210,0°C, 2 – 200,0°C, 3 – 193,5°C 4 – 180,0°C 5 – 169,0°C

Кривые, полученные при температурах 218,6°C, 195,7°C, 185,6°C и 171,8°C (рисунок 5а), удовлетворительно описываются моделью автокатализа первого порядка с бимолекулярной промежуточной стадией (с разным набором кинетических констант). Одним набором кинетических параметров удастся описать кривые в температурном интервале 218,6°C-185,6°C.

Полученные данные свидетельствуют, что для растворов октогена в ТНТ, содержащих большое количество октогена (70%-90%), экспериментальные данные удовлетворительно описываются одним набором кинетических параметров во всем температурном диапазоне исследований. При уменьшении количества октогена до 5%, для описания экспериментальных данных приходится использовать различные сочетания кинетических параметров, что обусловлено растворимостью октогена в ТНТ.



а)



б)

а) 1- 218,6°C 2- 210°C 3- 200°C 4- 195,7°C 5- 185,6°C

$$k_1 = 10^{13.3} \exp(-39000/RT)$$

$$k_2 = 10^{15.05} \exp(-40000/RT)$$

$$k_3 = 10^{15.1} \exp(-40000/RT)$$

б) 171,8°C

$$k_1 = 10^{12.72} \exp(-39000/RT)$$

$$k_2 = 10^{15.15} \exp(-40000/RT)$$

$$k_3 = 10^{16.45} \exp(-40000/RT)$$

Рисунок 5 – Экспериментальные (●) и расчетные (○) кривые распада при температурах 1 – 218,6°C, 2 – 210,0°C, 3 – 200,0°C 4 – 195,7°C 5 – 185,6°C 6 – 171,8°C

Разложение октогена в расплаве

Исследование разложения октогена в расплаве проводилось в работах [16, 18-27]. Обобщение работ до 1985 года по разложению октогена в расплаве сделано в работе [13].

«Большую роль в разложении практически всех ВВ в жидком состоянии играют автокаталитические процессы. Жидкофазный распад редко полностью описывается уравнением автокатализа первого порядка. Одна из причин этого заключается в проявлении эффекта выгорания [1].

Разложение октогена в расплаве изучалось как в статических [18], так и в динамических условиях нагрева [19], где приведены как свои данные, так и данные других авторов.

В работе [19] разложение октогена исследовалось в расплаве выше температуры плавления в температурном диапазоне 271°C-314°C, определялось время разложения 50% вещества, время

изменялось от 16 с до 0.45 с. Отмечалось, что разложение подчинялось уравнению первого порядка ($A \rightarrow B$ или $d\eta/dt = k(1-\eta)$). $k = 10^{19.7} \exp(-52700/RT)$, c^{-1} .

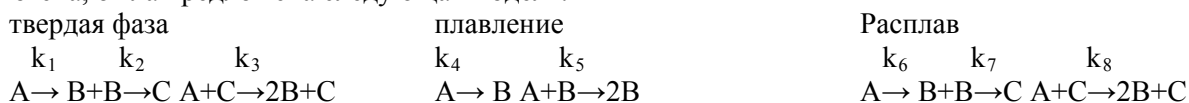
В работе [13] приведены полученные кинетические параметры в рецензируемых работах: $d\eta/dt = 10^{19.7} \exp(-52700/RT)(1-\eta), c^{-1}$ [20], $d\eta/dt = 10^{18.9} \exp(-52700/RT)(1-\eta), c^{-1}$ [24-25], $d\eta/dt = 10^{18.81} \exp(-51300/RT)(1-\eta), c^{-1}$ [23], $E = 67$ ккал/моль [27], $E = 55.87$ ккал/моль [26] при давлении 1 бар и 49,71 при давлении 33 бара, размер частиц 20 мкм, 41,77 при давлении 67 бар, размер частиц 20 мкм, 48,5 при давлении 33 бара, размер частиц 135 мкм, для перекристаллизованного октогена при давлении 33 бара $E = 49,28$ ккал/моль, а для полностью дейтерированного октогена $E = 67,174$ ккал/моль. Рост давления приводит к снижению E с 55.87 до 41.77 ккал/моль, размер частиц практически не влияет на величину E . В работе [25] приведены данные по кинетическим параметрам разложения октогена в условиях динамического нагрева (DSC) выше точки плавления. По данным ТГ-ДТГ величина энергии активации равна 177 ккал/моль, а по данным ДСК 256 ккал/моль. Обработка данных вели с использованием метода Ozawa. Уравнение Ozawa $\log \beta + (0.4567E)/RT = \text{const}$ предполагает применимость его к простым реакциям.

В работе [16] значение энергии активации 228 ккал/моль получено в условиях динамического нагрева. В условиях проведения опытов при постоянной температуре получены следующие параметры начальной скорости [23]:

$$d\eta/dt = 10^{18.81} \exp(-51300/RT) (1-\eta)^{0.7} \quad d\eta/dt = 10^{20.18} \exp(-52900/RT) (1-\eta)^{0.6}$$

Различие в энергиях активаций, полученных в статических и динамических условиях нагрева, авторы связывают с разностью теплот реакций в твердой фазе и в расплаве, с возможностью сублимации вещества, а также возможностью протекания автокаталитических реакций. Указывается, что протекание множества реакций может приводить к ошибкам в определении величины энергии активации по максимумам тепловыделения. Используя полученные данные с использованием ИК-спектроскопии, авторы приходят к выводу, что первичным актом распада октогена является разрыв связи N-NO₂. При скорости нагрева 20°C/мин ниже точки плавления не наблюдалось потери веса образца. Как видно из приведенных данных, для динамических условий нагрева энергии активации разложения в расплаве существенно отличаются от полученных значений в статических условиях нагрева. Большие значения энергий активации могут быть обусловлены как методом расчета, так и протеканием параллельно с разложением других процессов (сублимация, плавление не всей массы образца при переходе через точку плавления и т.д.).

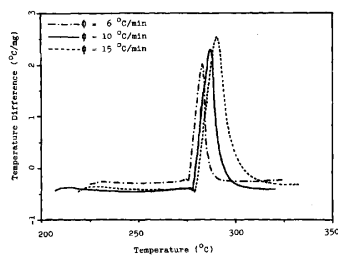
В работе [28] проведено исследование кинетики разложения октогена с использованием ДТА при скоростях нагрева 6°C/мин, 10°C/мин и 15°C/мин. Используя уравнение Киссинджера, определена величина энергии активации разложения выше температуры плавления 82 ккал/моль. Во всех литературных данных разложение в расплаве рассматривалось как простая реакция n-го порядка. Анализ кривых тепловыделения, приведенных на рисунке 6а, свидетельствует, что разложение октогена началось в твердой фазе и продолжилось при переходе через точку плавления. С учетом моделей, использованных для описания экспериментальных данных по разложению раствора октогена, была предложена следующая модель:



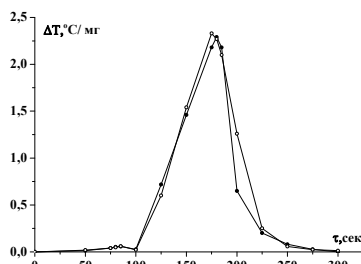
На рисунке 6 представлена кривая тепловыделения при разложении октогена при скорости нагрева 6°C/мин и различных параметрах модели. Для удовлетворительного описания экспериментальной кривой приходится использовать либо большие значения энергии активации (рисунок 6б), либо учитывать процесс выгорания (рисунок 6в, $\mu = (V_o - V_k)/V_o$, где V_o - начальный объем образца, V_k - конечный объем образца). Эти данные показывают, почему в динамических условиях нагрева при расчете величины энергии активации с использованием простых уравнений могут получаться большие значения энергий активаций.

Описание экспериментальных данных, полученных при скоростях нагрева 6°C/мин, 10°C/мин и 15°C/мин с учетом выгорания. Для каждой фазы (твердое состояние и расплав) используются идентичные модели, процесс плавления описывается уравнением автокатализа первого порядка.

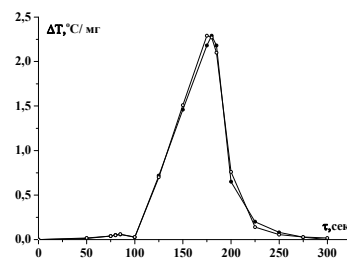
На рисунке 7 приведены экспериментальные и расчетные кривые тепловыделения при разложении октогена с учетом различной степени выгорания.



а)



б)

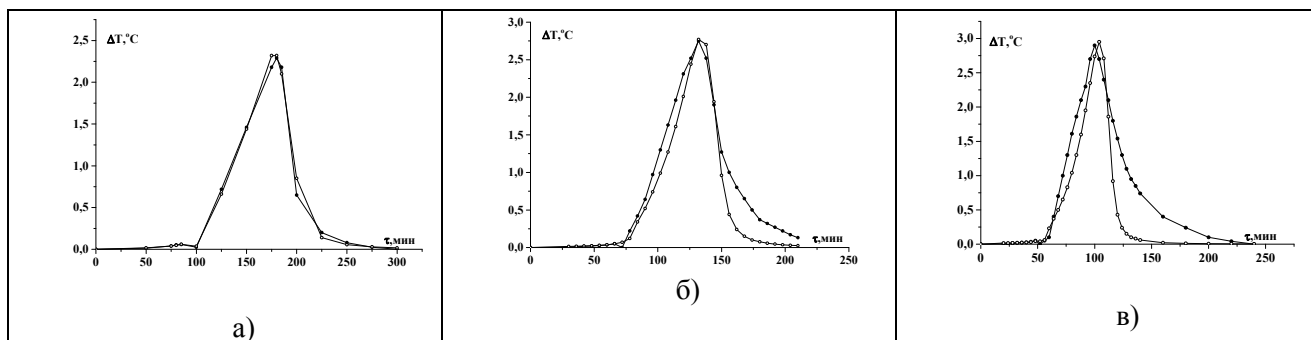


в)

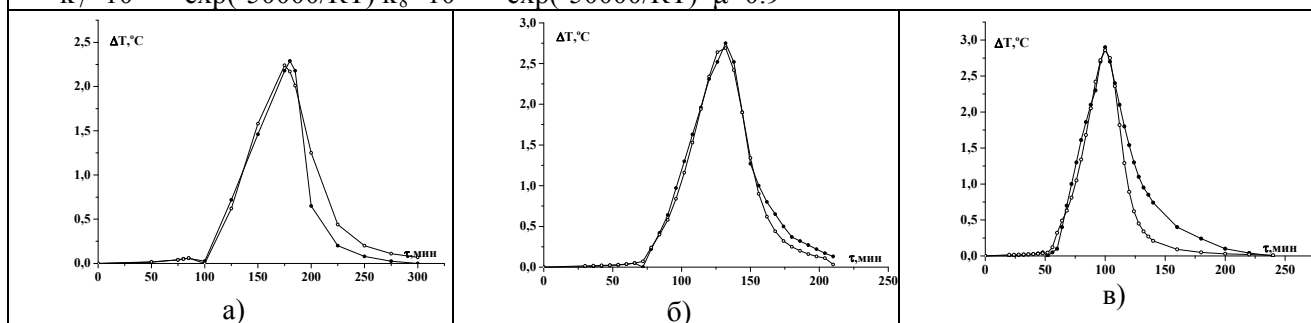
$$\begin{aligned}
 k_1 &= 10^{12.8} \exp(-40000/RT) \\
 k_2 &= 10^{14.4} \exp(-40000/RT) \\
 k_3 &= 10^{16.0} \exp(-40000/RT) \\
 k_4 &= 10^{12.8} \exp(-40000/RT) \\
 k_5 &= 10^{15.84} \exp(-40000/RT) \\
 k_6 &= 10^{37.542} \exp(-100000/RT) \\
 k_7 &= 10^{39.142} \exp(-100000/RT) \\
 k_8 &= 10^{38.142} \exp(-100000/RT)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 k_1 &= 10^{12.8} \exp(-40000/RT) \\
 k_2 &= 10^{14.4} \exp(-40000/RT) \\
 k_3 &= 10^{16.0} \exp(-40000/RT) \\
 k_4 &= 10^{15.0} \exp(-40000/RT) \\
 k_5 &= 10^{15.49} \exp(-40000/RT) \\
 k_6 &= 10^{13.7} \exp(-40000/RT) \\
 k_7 &= 10^{15.4} \exp(-40000/RT) \\
 k_8 &= 10^{15.45} \exp(-40000/RT) \\
 \mu &= 0.9
 \end{aligned}$$

Рисунок 6 а) разложение октогена в условиях линейного нагрева б) и в)– Экспериментальные (●) и расчетные (○) кривые тепловыделения при разложении октогена при скорости нагрева 6°С/мин



а) $k_1=10^{12.8} \exp(-40000/RT)$ $k_2=10^{14.4} \exp(-40000/RT)$ $k_3=10^{16.0} \exp(-40000/RT)$
 $k_4=10^{15.0} \exp(-40000/RT)$ $k_5=10^{15.49} \exp(-40000/RT)$ $k_6=10^{13.7} \exp(-40000/RT)$
 $k_7=10^{19.336} \exp(-50000/RT)$ $k_8=10^{19.386} \exp(-50000/RT)$ $\mu=0.9$



б) $k_1=10^{12.8} \exp(-40000/RT)$ $k_2=10^{14.4} \exp(-40000/RT)$ $k_3=10^{16.0} \exp(-40000/RT)$
 $k_4=10^{15.0} \exp(-40000/RT)$ $k_5=10^{15.49} \exp(-40000/RT)$ $k_6=10^{17.736} \exp(-50000/RT)$
 $k_7=10^{18.8} \exp(-50000/RT)$ $k_8=10^{18.85} \exp(-50000/RT)$ $\mu=0.5$

Рисунок 7 – Экспериментальные (●) и расчетные (○) кривые тепловыделения при разложении октогена при скоростях нагрева 6°С/мин (а), 10°С/мин (б) и 15°С/мин (в)

Расчетные данные показывают, что и в газовой фазе разложение октогена имеет больше, чем одну лимитирующую стадию, энергия активация начального процесса разложения в статических условиях нагрева близка к энергии связи N-NO₂, при динамическом нагреве наблюдается значительный разброс в значениях E от 32000 кал/моль до 52900 кал/моль.

Экспериментальные данные по разложению 2% раствора октогена удовлетворительно описываются с использованием модели двух последовательных реакций с автокатализом распада октогена промежуточными продуктами разложения.

Исследование разложения растворов октогена в тротиле (80%, 70%, 50%, 10% и 5% содержания октогена в растворе) показало, что для описания экспериментальных данных с концентрацией октогена от 80 до 50% необходимо использовать две независимые модели автокатализа первого порядка с бимолекулярной промежуточной стадией. Экспериментальные кривые 10% и 5% раствора октогена в тротиле для удовлетворительного описания также требуют модель с двумя лимитирующими стадиями.

Для удовлетворительного описания экспериментальных данных по кинетике разложения октогена при скоростях нагрева 6°C/мин, 10°C/мин и 15°C/мин требуется при построении кинетической модели учета разложения в твердом состоянии, в расплаве, а также учета процесса плавления октогена.

- 1 Г.Б.Манелис, Г.М.Назин, Ю.И.Рубцов, В.А.Струнин, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. Москва, Наука, 1996.
- 2 R.Shaw and F.E.Walker, Estimated kinetics and thermochemistry of some unimolecular reaction in the thermal decomposition of 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane in the gas phase, *J.Phys.Chem.*, v.81, №25, 1977, p.2572-2576
- 3 B.B.Gowenloc, P.Ritcharjones and J.R.Majerbond Dissociation energies in some molecules containing alkyl substituted CH₃, NH₂ and OH, *Trans.Faraday Soc.*, 57,23-27,1961
- 4 R.R.Miller, R.C.Musso, A.F.Grigor, R.A.Yount, Combustion mechanism of low burning rate propellant, AFRPL-TR-69-130, 1969
- 5 Y.A.Tajima et al., Research and development of burning rate catalysts for nitramine-based solid rocket propellants, 1964
- 6 B. L. Korsunskii, V.I.Pepekin, Yu.A.Lebedev, A.Yu.Apin, *Izv.Acad. Nauk SSR, Ser. Khim.*, 3, 525, 1967
- 7 J.M.Flournoy, Thermal decomposition of gaseous 2,2-dinitropropane, *J.Chem. Phys.*, v.36, N4, 1962, 1107-1108
- 8 B. L. Korsunskii, F. I. Dubovitskii, Kinetics of the thermal decomposition of N,N-diethylnitroamine and n-nitropiperidin, *Docl.Akad.Nauk SSR*, 155, 402, 1964
- 9 Ю.М.Буров, Г.М.Назин, Влияние строения на скорость распада вторичных нитрамино в газовой фазе, *Кинетика и катализ*, т.23, вып.1, 1982, стр.12-17
- 10 Ю.А.Максимов, В.Н.Апалькова и др., Кинетика термического разложения циклотриметилентринитрамина и циклотетраметилентетранитрамина в газовой фазе. *Ж.Ф.Х.*, т.LIX, №2, стр. 342-345
- 11 R.N. Rogers and G. William Daub, Scanning Calorimetric Determination of Vapor-Phase Kinetics Data, *Anal.Chem.*, v.45, p.596, 1973
- 12 D.F.McMillen, J.R.Barker, K.E.Lewis, P.L.Trevor, D.M.Golden, Mechanisms of nitramine decomposition: Very Low-Pressure Pyrolysis of HMX and Dimetilnitramine, Final Report on SRI Project PYU 5787, supported by department of energy through Lawrence Livermore Laboratories, Contract #EY-76-C-03-0115, 18 June 1979
- 13 M. A. Schroeder Critical analysis of nitramine decomposition data: activation energies and frequency factor for HMX and RDX decomposition, Thechnical report BRL-TR-2673, September 1985
- 14 К.К.Андреев, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, Изд. Наука, М., 1966, 71-755
- 15 Ю.А.Максимов, Термическое разложение гексогена и октогена, Теория взрывчатых веществ, сборник статей, Изд. Высшая школа, М., 1967, 73-84.
- 16 R. N. Rogers, E.D.Morris, On estimating activation energies with a differential scanning calorimeter, *Analitical Chemistry*, v.38,N.3,1966, p.412-414
- 17 J.C.Oxley, A.B.Koox, R.Szekeres, W.Zheng, Mexanisms of nitramine thermolysis, *J.Phys.Chem.*, 1994, 98, p.7004-7008
- 18 A.J.B.Robertson, The thermal decomposition of explosives, Part II, *Trans.Farad. Soc.*, 45, 1949, p.85-93
- 19 J.Kimura and N.Kubota, Thermal decomposition process of HMX, *Propellants and Explosives*, 5,1-8, 1980
- 20 G.Singh, S.Prem Felix, Pramod Soni, Studies on energetic compounds part 28: thermolysis of ОКТОГЕНА and its plastic bonded explosives containing Estane, *Thermochimica Acta*, 399, 2003, 153-165
- 21 A.K.Burnham, R.K. Weese, W.J.Andrzejewski, Kinetics of HMX and CP decomposition and their extrapolation for lifetime assessment, 36th Int. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, 2005, p 1-12.
- 22 Chun-Ping Lin, Chan-Ping Chang, Yu-Chuan Chou, Yung-Chuan Chu, Chi-Min Shu, Modeling solid Thermal explosion containment on reactor HNIW and HMX, *J. of Hazardous Materials*, 176, 2010, p. 549-558
- 23 R. N. Rogers Differential scanning calorimetric determination of kinetics constants of systems that melt with decomposition, *Thermochimica Acta*, 3, (1972), 437-447
- 24 R. N. Rogers and L. C. Smith, Estimation of preexponential factor from thermal decomposition curve of unweighed sample, *Anal.Chem.*, v.39, p.1024, 1967
- 25 E.K.Rideal, A.J.B.Robertson, The Sensitiveness of solid high explosives to impact, *Proc. Roy.Soc.* v.195A, h.135, 1948

26 D.A.Flanigan, B.B.Stokes, HMX deflagration and flame characterization. V.1, Phase II nitramine decomposition and deflagration characterization, Thiokol Corporation, Huntsville division, Huntsville, AL, Report AFRPL-TR-79-94, October 1980, (AD-B053 058L)

27 B.B.Goshgarian, Thermal decomposition of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and cyclotetramethylenetetranitramine (HMX), AFRPL-TR-78-76 (AD-B032 275L).

28 Chen-Chia Huang, Tzueng-Shien Wu, Obtaining kinetic data of energetic material decomposition by thermal analysis, *Thermochimica Acta*, 204, (1992), 239-250