

На правах рукописи



Гончикжапов Мунко Баторович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ТРИФЕНИЛФОСФАТА НА
КИНЕТИКУ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И ГОРЕНИЕ
ПОЛИЭТИЛЕНА**

Специальность 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика
экстремальных состояний вещества

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Коробейничев Олег Павлович

Официальные оппоненты: **Лобода Егор Леонидович**
доктор физико-математических наук,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», заведующий кафедрой физической и вычислительной механики

Снегирёв Александр Юрьевич
доктор технических наук, доцент
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», профессор кафедры гидроаэродинамики, горения и теплообмена

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики Российской академии наук

Защита состоится 29 сентября 2016 года в 13 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.269.13 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Усова 7, 8 уч. корпус, ауд 217.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/2803/worklist>

Автореферат разослан «12» июля 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



Матвеев А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Повышение уровня пожарной безопасности полиэтилена - требование, связанное с распространением этого материала в современном мире, в том числе и в строительстве. Жизни людей напрямую зависят от того, насколько окружающие их материалы устойчивы к термическому воздействию. Для понимания того, как наиболее эффективно можно понижать горючесть полимера, очень важно детально изучить процесс его горения, который является очень сложным и включает в себя несколько физико-химических стадий. Важной особенностью горения является наличие сложного пространственного распределения температуры и концентрации веществ как в газовой, так и в конденсированной фазах. Почти для всех полимеров возникают трудности с определением состава продуктов деструкции, который включает в себе не один мономер, а целый спектр разнообразных соединений. Всё вышеперечисленное затрудняет изучение процесса горения полимеров.

Общий принцип снижения горючести полимеров состоит из четырех аспектов: изменение теплового баланса за счет увеличения различного рода теплопотерь, снижение потока тепла от пламени за счёт создания защитных слоев, уменьшение скорости газификации и изменение соотношения между горючими и негорючими продуктами разложения материала. Одним из известных способов снижения горючести полимеров является добавление антипиренов в их состав. Антипирен – это вещество, понижающее горючесть материала. Применение данного подхода позволяет не только достичь эффективного понижения горючести, но и сохранить механические свойства полимеров. Существуют разные виды антипиренов, которые различаются по способу действия на полимер: химическое (влияние на процессы горения, воспламенения и разложения) и физическое (образование защитного слоя, уменьшающего тепловой поток из пламени). Выбор антипирена для конкретного полимера основан на его эффективности, экологичности и стоимости.

Объектом данной работы был выбран сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Основной особенностью СВМПЭ являются длинные линейные цепочки полиэтилена, в которых масса одной молекулы может достигать 6×10^6 . Простая структура СВМПЭ практически не имеет боковых ответвлений и дополнительных двойных связей, не содержит сложных эфиров, амидов и других химических групп, вступающих в реакцию с агрессивными химическими веществами. Данная особенность обеспечивает СВМПЭ нетоксичность, высокую влагонепроницаемость, устойчивость к действию большинства химических веществ и ультрафиолетовому излучению.

В данной работе в качестве антипирена был использован трифенилфосфат (ТФФ), который относится к классу химически активных антипиренов, актуальность применения которых в настоящее время очень высока. Основным преимуществом

этого класса веществ являются высокая эффективность при малом количестве требуемой добавки.

В настоящий момент основным используемым способом поиска подходящего антипирена для определённого вида полимера является тестирование известных ранее антипиренов стандартными методами или экспериментальный подбор новых веществ. При этом слабо изучается фундаментальная составляющая влияния антипирена. Разными авторами в той или иной степени изучено горение и пиролиз различных полимеров, влияние фосфорсодержащих соединений на горючесть полимеров с помощью стандартных методов. В тоже время, химические аспекты, такие как химическая структура пламени полиэтилена с антипиреном, не исследованы. Малоизученным остается влияние антипирена на состав продуктов и константу скорости пиролиза полиэтилена.

Цель и задачи работы. Целью данной работы является установление механизма действия трифенилфосфата, химически активного антипирена, на термическое разложение и горение полиэтилена. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Получить данные о кинетике реакции термического разложения полиэтилена с добавкой ТФФ и без нее с помощью методов дифференциального масс-спектрометрического термического анализа (ДМСТА, скорость нагрева ~ 150 К/с) и термогравиметрии (ТГА, скорость нагрева $\sim 0,17$ К/с).
- Найти зависимость горючести полиэтилена от его молекулярной массы.
- Установить место действия антипирена – конденсированная или газовая фаза?
- Установить химическую и тепловую структуру диффузионного пламени полиэтилена с добавкой ТФФ и без нее при его горении в “режиме свечи” с помощью молекулярно пучковой масс-спектрометрии и микротермопар. Идентифицировать основные продукты пиролиза, промежуточные и конечные продукты горения, измерить их концентрации и профили этих концентраций.
- Установить химическую и тепловую структуру диффузионного пламени СВМПЭ с добавкой ТФФ и без нее в противотоке воздуха с помощью молекулярно пучковой масс-спектрометрии и микротермопар. Идентифицировать основные продукты пиролиза, промежуточные (включая радикалы Н и ОН, а также фосфорсодержащие продукты, ответственные за ингибирующее действие антипирена) и конечные продукты горения, измерить их концентрации и профили этих концентраций.

Методы исследования. Изучение термического разложения проводилось с помощью двух методов: дифференциального масс-спектрометрического термического анализа (ДМСТА, быстрый нагрев) и термогравиметрии (ТГА, медленный нагрев). Изучение химической структуры пламени чистого полиэтилена и полиэтилена с добавкой трифенилфосфата проводилось на трех масс-спектрометрических установках. В двух из них используется молекулярно-пучковая система отбора пробы. В третьей установке на

базе модернизированного масс-спектрометрического комплекса Hiden Analytical, Inc используется система отбора пробы с молекулярным натеканием.

Также были использованы вспомогательные методы: такие, как газо-жидкостная хроматография, элементный анализ, ИК-Фурье спектроскопия, микротермопары.

Новизна работы. Методами ДМСТА, термогравиметрии и микротермопар установлено влияние добавки ТФФ и молекулярного веса полиэтилена на его термическое разложение и горение. Влияние ТФФ зависит также от среды, в которой происходит разложение. Как ингибитор процесса термического разложения, ТФФ действует только при быстром нагреве в инертной среде. Напротив, в окислительной среде при медленном темпе нагрева ТФФ ускоряет разложение. Молекулярный вес полиэтилена тоже оказывает влияние на его горючесть - при увеличении молекулярного веса термическая стойкость полиэтилена падает. Эффективность добавки ТФФ растёт с уменьшением молекулярного веса полиэтилена.

Зондовой молекулярно пучковой масс-спектрометрией, методом микротермопар изучена химическая и тепловая структура пламени СВМПЭ с добавлением ТФФ при его горении в "режиме свечи". Установлена ширина зоны расходования основных горючих продуктов пиролиза и паров ТФФ. Установлено, что при горении СВМПЭ+10%ТФФ в газовую фазу выходит только половина добавки.

Метод горения противоположно направленных струй горючего и окислителя применен для изучения эффективности ингибирования антипиреном горения полимера. Изучена химическая структура диффузионного пламени СВМПЭ на противотоке с воздухом с добавкой антипирена и без нее. Эксперименты проводились на двух масс-спектрометрических установках с зондовой системой отбора пробы. Показано влияние ТФФ на тепловую и химическую структуру пламени. Добавление ТФФ приводит к расширению зоны горения, понижению температуры, скорости горения и степени растяжения пламени при его гашении. Кроме легких соединений, для пламени СВМПЭ был произведен учет тяжелых углеводородов (C_7 - C_{25}) в структуре пламени. Показано, что добавление ТФФ смещает максимум в распределении продуктов по количеству атомов углерода (n) в соединении в сторону более легких продуктов. Установлено, что только половина ТФФ выходит в газовую фазу. Показано, что ТФФ взаимодействует со СВМПЭ в конденсированной фазе.

Идентифицированы радикалы Н и ОН в пламени на противотоке полимера с воздухом с добавкой ТФФ и без нее, измерены профили их концентраций. Показано, что при добавлении ТФФ в СВМПЭ концентрации Н и ОН в пламени уменьшаются в 1,5–2 раза и положение максимумов их концентраций смещается дальше от поверхности. Идентифицированы лабильные соединения фосфора $НОРО$ и $НОРО_2$ в пламени СВМПЭ+ТФФ, являющиеся катализаторами рекомбинации Н и ОН в пламени.

Теоретическое и практическое значение работы. В современных моделях по распространению пожара для описания процессов термического разложения и горения конденсированного вещества используют упрощенные механизмы. Зачастую выводы о действии антипирена основаны на результатах, полученных с помощью стандартных методов тестирования на горючесть. Также для описания горения полимера и действия антипирена используются газофазные механизмы, которые создавались и проверялись на газовых пламенах. Полученные экспериментальные данные о химии горения изученных материалов дают возможность создания детальной модели горения полиэтилена с добавкой ТФФ и без нее, разработки механизма действия антипирена, а также апробации модели путем сравнения экспериментальных и теоретических профилей концентраций веществ. Знание детального механизма действия антипирена на радикалы в пламени полимера полезно для развития наших представлений о снижении горючести полимеров. Впервые примененный в работе для изучения механизма действия антипирена метод горелки с противоположно направленными струями горючего и окислителя может найти дальнейшее применение для изучения механизма снижения горючести полимеров.

Полученные с помощью метода ДМСТА данные о кинетике термического разложения полимеров в условиях, приближенных к условиям горения, могут найти дальнейшее применение для построения как моделей распространения пламени по полимеру, так и при моделировании пожара. В этих условиях скорости нагрева намного превышают скорости нагрева, используемые в обычно применяемом методе термического анализа.

Установлено, что действие добавки ТФФ является сложным – она может промотировать и ингибировать реакции в конденсированной фазе, а также ингибировать реакции в газовой фазе. Однако эффект действия в газовой фазе, приводящий к понижению горючести, является доминирующим.

На защиту выносятся следующие положения:

- Установление влияния ТФФ на кинетику реакции термического разложения полиэтилена при разных скоростях нагрева.
- Зависимость горючести полиэтилена от его молекулярного веса.
- Состав продуктов термического разложения и состав продуктов пиролиза вблизи поверхности горения СВМПЭ. Влияние ТФФ на состав продуктов пиролиза.
- Химическая и тепловая структура диффузионного пламени СВМПЭ с добавкой ТФФ и без нее при его горении в «режиме свечи».
- Химическая и тепловая структура диффузионного пламени СВМПЭ с добавкой ТФФ и без нее на противотоке с воздухом.
- Экспериментально измеренные профили концентраций радикалов Н и ОН в пламени СВМПЭ без добавки и с добавкой ТФФ, а также профили концентраций лабильных соединений фосфора (НОРО , НОРО_2) в пламени СВМПЭ с добавкой ТФФ.
- Установление места действия антипирена.

Публикация и апробация результатов. Результаты исследований опубликованы в 7 статьях в рецензируемых журналах, в 5 сборниках трудов и 14 тезисах на международных и всероссийских конференциях. Результаты работы были представлены и обсуждались на XXIII Международной конференции «Современная химическая физика» (Сочи, 2011), VI Всероссийской конференции по химии "Менделеев" (Санкт-Петербург, 2012), 9 Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology (Хэфей, Китай, октябрь, 2012), VIII Всероссийской конференции "Горение твердого топлива" (Новосибирск, 2012), 34-ом Международном симпозиуме по горению (Варшава, Польша, 2012), XX-ой Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2013), 7 международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести» (Таганрог, 2013), 3rd International Symposium on Flame-Retardant Materials & Technologies (Хэфей, Китай, 2014), 8th International seminar on flame structure (Берлин, 2014), 1 Asia-Oceania Symposium on Fire Safety Materials Science and Engineering (Китай, 2015), 10 Asia-Oceania Symposium on Fire Science and Technology (Япония, 2015), 15 European meeting Fire Retardancy and Protection Materials (Берлин, Германия, 2015).

Работа О.Р. Korobeinichev, M.B. Gonchikzhapov, A.A. Paletsky, A.G. Tereshchenko, A.G. Shmakov, I. E. Gerasimov, D.A. Knyazkov «Structure of counterflow flame of ultrahigh-molecular-weight polyethylene with and without triphenylphosphate» (DOI 10.1016/j.proci.2016.06.117) принята в качестве устного доклада на 36 Международный симпозиум по горению.

Личный вклад соискателя. При непосредственном участии автора были произведены сбор и анализ литературных данных; подготовка и проведение экспериментов; обработка полученных результатов; проведение численных расчетов и оценок. Анализ и обсуждение результатов исследований и подготовка публикаций по теме диссертации проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 132 страницах машинописного текста и содержит 73 рисунков. Работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), описания методики экспериментов (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), основных результатов и выводов, списка условных обозначений и сокращений, списка цитируемой литературы, состоящего из 101 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** сформулированы актуальность темы, основные цели и задачи исследования, научная новизна, практическое значение работы, а также положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен литературный обзор по теме данного исследования, состоящий из шести частей. В **первой части** описаны особенности изучения термического разложения и горения СВМПЭ. Во **второй части** разобраны основные

известные механизмы разложения полиэтилена [1]. В *третьей части* описана работа, посвященная влиянию молекулярного веса на горючесть полиэтилена. В *четвертой и пятой частях* рассмотрены основные методы исследования термического разложения и снижения горючести полимеров. В *шестой части* описана физическая модель горения на встречных потоках.

Во *второй главе* изложены методы и подходы, используемые в данной работе, описаны экспериментальные установки. В работе изучался чистый полиэтилен, смеси полиэтилена с ТФФ и прессованные образцы из этих смесей. Использовался целый ряд методов для решения поставленных задач. Химическая структура пламени СВМПЭ и СВМПЭ с добавкой ТФФ изучалась на трех масс-спектрометрических комплексах с зондовой системой отбора пробы [2]. В двух из них, созданных в Лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН, используется молекулярно пучковая система отбора пробы. Описана процедура проведения калибровочных экспериментов на каждом комплексе и приведены коэффициенты чувствительности по каждому измеряемому веществу. Исследование термического разложения проводилось с помощью двух методов: дифференциальный масс-спектрометрический термический анализ (ДМСТА) и термогравиметрия. ДМСТА [3] – метод изучения высокоскоростного пиролиза конденсированных веществ с использованием масс-спектрометрического комплекса с молекулярно-пучковой системой отбора пробы и времяпролетного масс спектрометра. Отдельно проведено обоснование корректности применения метода ДМСТА для изучения разложения полиэтилена. Приведено устройство специально разработанной горелки для изучения горения полиэтилена на противоположно направленных струях с воздухом. Температурные измерения, как в пламени, так и в конденсированной фазе проводились с помощью микротермопар. Определение состава продуктов в пламени осуществлялось с помощью газо-/жидкостной хроматографии. Анализ конденсированной фазы проводился ИК-Фурье спектроскопией и элементным анализом. Также в данной главе изложена процедура приготовления образцов и проверка их однородности. В работе изучался чистый полиэтилен, смеси полиэтилена с ТФФ и прессованные образцы из этих смесей.

В *третьей главе*, состоящей из шести частей, приведены полученные экспериментальные результаты.

В *первой части* главы представлены результаты экспериментов по определению времени задержки воспламенения образцов полиэтилена (ПЭ) различной молекулярной массы: 10^5 – полиэтилен низкого давления (ПНД₁), $3,6 \times 10^5$ – ПНД₂, 5×10^6 – СВМПЭ. Измерены задержки воспламенения цилиндрических образцов, поджигаемых раскаленной металлической спиралью. Поверхность нагревалась до 350 °С. Выяснилось, что образцы полиэтилена с молекулярной массой $3,6 \times 10^5$ и 5×10^6

воспламеняются одновременно. Полиэтилен с молекулярной массой 10^5 при тех же условиях не зажигался. На его поверхности появлялось углеродистое покрытие черного цвета, которое затрудняло подвод тепла к поверхности. Тем самым было показано, что при уменьшении молекулярной массы термическая стойкость полиэтилена возрастает. Также в данной части исследовано влияние ТФФ на воспламенение СВМПЭ. Было показано, что при нагреве образца СВМПЭ+ТФФ пламя появляется раньше, но быстро гаснет. Повторный многократный нагрев не приводил к появлению стабильного пламени. На основании это можно утверждать, что ТФФ ухудшает горючесть СВМПЭ.

Вторая часть третьей главы посвящена термическому разложению чистого полиэтилена и влиянию ТФФ на него. Термическое разложение является важной стадией процесса горения конденсированного вещества. Методом ТГА изучено термическое разложение ПЭ в зависимости от его молекулярной массы. Оказалось, что при медленной скорости нагрева константа скорости разложения ПНД₁ оказалась выше, чем для СВМПЭ и ПНД₂. Это объясняет результаты измерения задержки воспламенения.

Методом ТГА установлено, что разложение смеси СВМПЭ+ТФФ идет в две стадии. ТФФ и СВМПЭ в смеси при низком темпе нагрева в инертной среде не взаимодействуют друг с другом. Продукты их разложения/испарения выделяются по отдельности: вначале испаряется весь ТФФ, потом разлагается СВМПЭ. Аналогичный эффект наблюдался для ПНД₁ и ПНД₂.

Однако, влияние ТФФ было обнаружено при разложении СВМПЭ в окислительной среде. На рисунке 1А в предположении первого порядка реакции представлена константа скорости разложения СВМПЭ+10%ТФФ при разных концентрациях кислорода. С ростом концентрации кислорода (0/5/21 %) константа скорости разложения увеличиваются, при этом энергия активации разложения СВМПЭ уменьшается (223/160/134 кДж/моль). На основании этого можно сказать, что добавка ТФФ действует как промотор, ускоряя процесс термического разложения СВМПЭ в окислительной среде. Промотирующий эффект на реакцию термического разложения возрастает как при увеличении концентрации кислорода, так и количества добавки ТФФ. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель при разложении СВМПЭ/ТФФ с ростом концентрация кислорода (0/5/21 O₂ %) составляют соответственно 213/126/47 кДж/моль и $\lg k_0$ ($[k_0]$ с⁻¹): 12,5/7,5/2,5. Раннее появление паров в газовой фазе и промотирующий эффект объясняет эксперименты по воспламенению полиэтилена.

Напротив, при быстром нагреве в инертной среде удалось зафиксировать ингибирующий эффект ТФФ на разложение полиэтилена. При добавлении ТФФ наблюдался ингибирующий эффект (уменьшение константы скорости) на термическое

разложение полиэтилена в инертной среде (рисунок 1Б). Наибольшее ингибирующее влияние ТФФ на константу скорости реакции термического разложения было в случае ПНД₁. При добавлении ТФФ к СВМПЭ и ПНД₂ наблюдается увеличение энергии активации реакции разложения в 2 раза (с 139 до 261 кДж/моль) для СВМПЭ и (с 139 до 270 кДж/моль) для ПНД₁, а для ПНД₁ в 3 раза (с 172 до 532 кДж/моль). Можно сделать вывод, что эффективность ТФФ при высокой скорости нагрева в инертной среде увеличивается при уменьшении молекулярной массы полиэтилена.

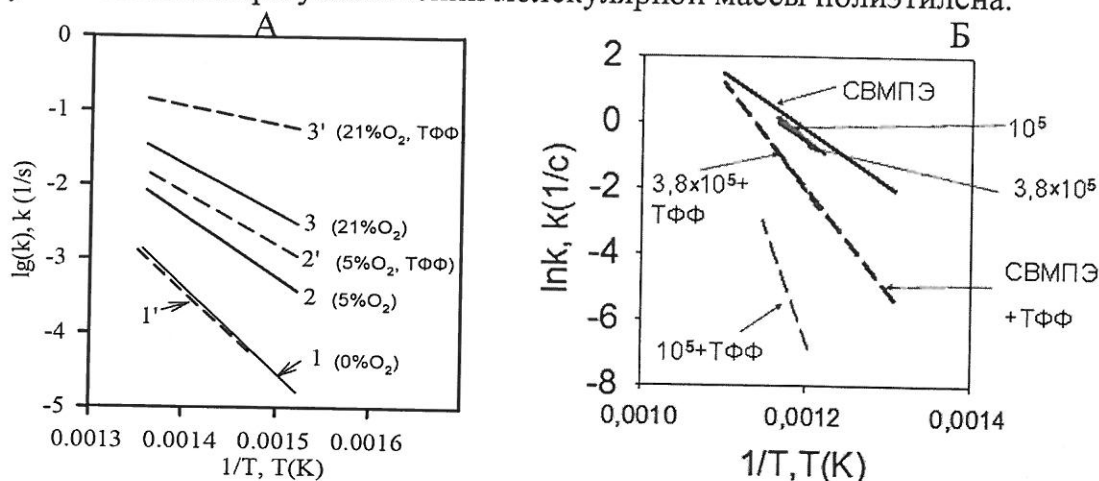


Рисунок 1. А) Константа скорости разложения СВМПЭ (линии 1,2,3) и СВМПЭ/10%ТФФ (линии 1',2',3') при низком темпе нагрева (10 К/мин) в зависимости от концентрации кислорода и добавки ТФФ. Б) Константы скорости реакции термического разложения для чистых полиэтиленов и их смесей с добавкой 10% ТФФ при быстром темпе нагрева (ДМСТА, 150 К/с).

В третьей части третьей главы представлены результаты исследования структуры диффузионного пламени СВМПЭ и СВМПЭ+ТФФ при его горении в "режиме свечи". Важной характеристикой при определении структуры пламени является состав продуктов термического разложения. Так как масс-спектрометрическое определение состава продуктов горения сложных органических соединений является трудной задачей для обычной масс-спектрометрии, были проведены эксперименты с применением анализа пробы, отобранной в шприц через микрокапилляр, на хромато масс-спектрометре. В таблице 1 приведен состав продуктов термического разложения полиэтиленов различной молекулярной массы в проточном реакторе в токе аргона при быстром темпе нагрева.

Основными продуктами термического разложения являлись углеводороды с двойными связями (гексен, бутadiен, пентен, гексен). Состав качественно не менялся в зависимости от молекулярной массы. Из таблицы 1 видно, что при уменьшении молекулярной массы доля легких углеводородов в продуктах разложения возрастает, а доля более тяжелых падает.

Таблица 1. Состав продуктов термического разложения полиэтиленов различной молекулярной массы в инертной среде, %

	Формула	СВМПЭ	ПНД ₂	ПНД ₁
Бутадиен	C ₄ H ₆	12,7	22,6	27
Пентен	C ₅ H ₁₀	11,5	12,4	13
Пентан	C ₅ H ₁₂	4	5,6	6,5
Гексен	C ₆ H ₁₂	45	39	35,9
Гексан	C ₆ H ₁₄	5,8	5,6	5,4
Гептен	C ₇ H ₁₂	13,8	9	7,6
Гептан	C ₇ H ₁₄	6,9	5,6	4,4

Составы продуктов термического разложения СВМПЭ в инертной среде и диффузионного горения СВМПЭ отличаются. Основными горючими продуктами вблизи поверхности горения являются пропилен 23 об.%, бутадиен 50 об.%, бензол 9 об.%, пентен 4 об.%, циклопентадиен 5 об.%, гексен 8 об.%, гептен 1 об.%. Добавление 10 % ТФФ приводило к появлению новых соединений по сравнению с горением чистого СВМПЭ, концентрация которых была меньше 1 %. Качественно основные компоненты состава остались теми же, однако количественно было замечено увеличение тяжелых углеводородов (гептен, гексен) и уменьшение легких (бутадиен). Это, если предположить что легкие углеводороды окисляются быстрее, чем тяжелые, говорит об ингибирующем механизме действия добавки ТФФ. Появление новых соединений вероятно связано с взаимодействием ТФФ с СВМПЭ в конденсированной фазе.

Обработкой данных видеозаписи горения образцов были получены локальные скорости горения образцов диаметром 10 мм, изготовленных из СВМПЭ и СВМПЭ с добавкой ТФФ. Установлено, что добавка ТФФ в количестве 5% по массе уменьшает скорости горения вдоль оси и вдоль боковой поверхности образцов примерно в 2÷2,5 раза (с 0,1 мм/с до 0,04 мм/с и с 0,25 до 0,11 мм/с, соответственно).

Структура диффузионного пламени СВМПЭ + 10% ТФФ в атмосфере воздуха при его горении в “режиме свечи” была изучена методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии. Сканирование пламени проводилось вдоль центральной оси образца. На рисунке 2 показана зависимость мольных долей основных зарегистрированных продуктов (CO₂, H₂O, ТФФ, пропилен (C₃H₆), бутадиен (C₄H₆), гексен (C₅H₁₀), гептен (C₆H₁₂)) в диффузионном свечеобразном пламени в зависимости от расстояния *l* до поверхности горения образца. Кислород не был обнаружен вплоть до расстояния 5 мм от поверхности горения СВМПЭ, т.е. при зажигании полимера его термическое разложение идет в окислительной среде, а при диффузионном горении его пиролиз происходит в инертной атмосфере. Зона расходования продуктов разложения в

пламени составила 5 мм. В газовой фазе на расстоянии $l = 0 \div 4$ мм обнаружены пары ТФФ, что свидетельствует о том, что при горении СВМПЭ+10 % ТФФ часть антипирена выходит в газовую фазу. Доля ТФФ, вышедшего в газовую фазу в виде паров, от изначальной добавки составила ~40 %. Это указывает на то, что местом действия антипирена ТФФ является не только конденсированная, но и газовая фаза.

При добавлении ТФФ ширина фронта пламени на боковой поверхности увеличилась. Это можно объяснить тем, что пары ТФФ ингибируют реакции окисления продуктов пиролиза в пламени. Влияние фосфорсодержащих антипиренов на концентрацию радикалов в газовых пламенах уже было доказано ранее [4].

На рисунке 3 представлены температурные профили в диффузионном пламени СВМПЭ и СВМПЭ + 10% ТФФ, полученные с помощью П-образной Pt/PtRh(10%) термопары. Измерения проводились вдоль оси образца. Как видно, при добавлении 10 % ТФФ в СВМПЭ температура в пламени на одном и том же расстоянии от поверхности понизилась. Понижение температуры и расширение зоны пламени свидетельствуют об ингибирующем эффекте добавки. Измерения температуры поверхности проводились с помощью изогнутой термопары, чтобы она повторяла форму поверхности и находилась в изотермических условиях [5]. Температура поверхности СВМПЭ, ПНД₁, ПНД₂ равна 605 °С, 625 °С, 625 °С соответственно. При добавлении 10% ТФФ температура поверхности понижалась до 590 °С, 600 °С, 580 °С соответственно для СВМПЭ, ПНД₁, ПНД₂.

В четвертой части главы представлены результаты по изучению горения СВМПЭ на противотоке с воздухом. Пламя СВМПЭ имеет форму диска, который на краях немного искривлён. Расстояние от поверхности горения полиэтилена до середины светящейся зоны – 1,7 мм, ширина светящейся зоны – 1,3 мм, при горении наблюдается стекание расплава полиэтилена с поверхности горения образца в виде

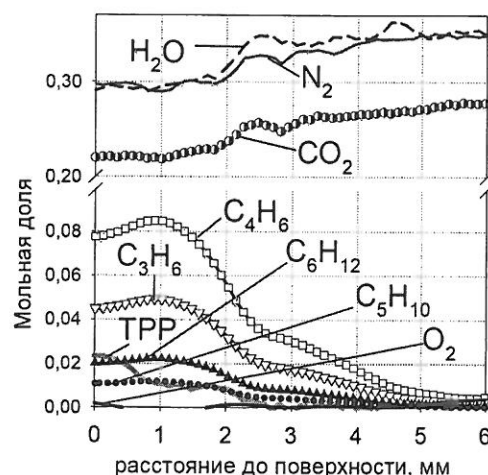


Рисунок 2. Структура пламени при диффузионном горении СВМПЭ+ТФФ в воздухе

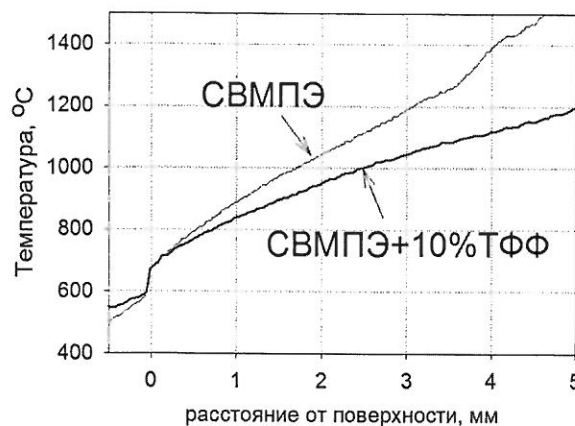


Рисунок 3. Температурные профили в диффузионном пламени при горении в воздухе СВМПЭ и СВМПЭ+10%ТФФ.

капель. В таблице 2 представлены данные по скорости горения СВМПЭ: M_1 – полная массовая скорость горения, M_2 – массовая скорость горения за вычетом стекающей с поверхности горения части.

При добавлении ТФФ светящийся диск пламени СВМПЭ+5%ТФФ отделился от поверхности. Увеличилась ширина светящейся зоны пламени (с 1,3 мм до 2 мм) и расстояние от поверхности образца до середины светящейся зоны пламени (с 1,7 мм до 2 мм). Пламя стало светло-бирюзового цвета. На основании экспериментов с горением полимера в “режиме свечи” можно утверждать, что ТФФ также выходит в газовую фазу. Это приводит к уменьшению скорости потока продуктов термического разложения и, вследствие этого, к расширению зоны пламени. Стеkanie в виде расплава уменьшилось до 10%, что также свидетельствует о влиянии ТФФ на реакции в к-фазе.

Таблица 2. Скорость горения прессованных образцов СВМПЭ.

Образец	M_1 , г/м ² с	M_2 , г/м ² с	Линейная скорость горения, мкм/с
Чистый СВМПЭ	14,4 (±1)	9,9 (±1)	18 (±2)
СВМПЭ+5% ТФФ	7,9 (±1)	7,2 (±1)	7,7(±1)
Отношение скоростей	1,83	1,4	2,3

В стекшем расплаве, который образуется при частичном выходе продуктов пиролиза полимера в газовую фазу, количество фосфора в два раза меньше, чем в исходном образце. Таким образом, половина исходного ТФФ остается в конденсированной фазе, а часть выходит в газовую фазу.

Поскольку только половина добавки ТФФ выходит в газовую фазу, то должны быть изменения в составе к-фазы. Методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что в диапазоне от 1400 до 1000 см⁻¹ спектра СВМПЭ+5%ТФФ появляется богатый набор линий, которые отсутствуют в спектре чистого СВМПЭ и чистого ТФФ. Эти линии являются характерными для фосфатов, эфиров и карбонатов, которые образовались на поверхности в процессе горения. Определить их точную структуру не удалось, поэтому применен метод жидкостной хроматографии. Была проанализирована экстракция из стекших капель СВМПЭ+5%ТФФ. Обнаружено большое количество соединений, включая ТФФ, однако расшифровать удалось только несколько из них. Были обнаружены такие продукты, как дифенил-гидроксифенил-фосфат, 4-метил-фенил-дифенил-фосфат, 4-этил-фенил-дифенил-фосфат. Эти соединения являются продуктами, схожими с ТФФ, где один водород замещен другой функциональной группой. Похожий результат был получен в работе [6].

Состав продуктов термического разложения требует отдельного внимания в данном случае. Хромато-масс-спектрометрическим анализом был определен состав

продуктов в темной зоне пламени. Было обнаружено более 50 углеводородов от C_7 до C_{25} . Распределение продуктов в зависимости от количества атомов углерода в соединении представлено на рисунке 4. Поскольку в отобранной пробе содержалось много азота (N_2), определить содержание легких углеводородов не удалось. В составе продуктов пиролиза полиэтилена наблюдается триплет

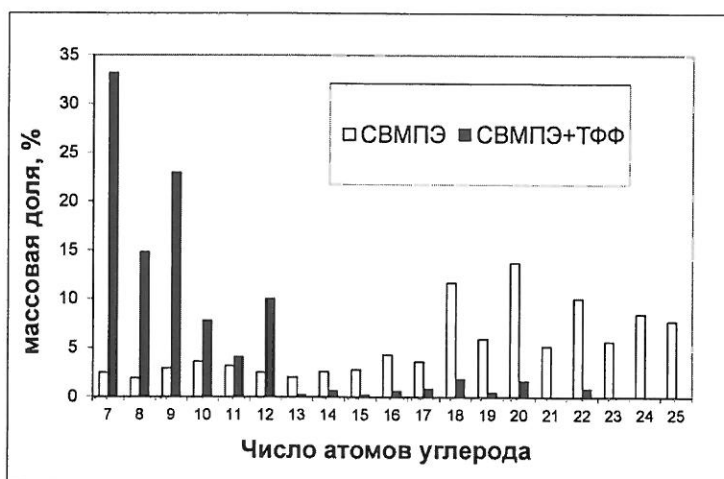


Рисунок 4. Распределение тяжелых углеводородов (C_7 - C_{25}) в продуктах горения, отобранных из пламени на расстоянии 0,8 мм от поверхности СВМПЭ и СВМПЭ+5%ТФФ, по количеству атомов углерода (n) в соединении.

(алкан (C_nH_{2n+2})/алкен (C_nH_{2n})/алкадиен (C_nH_{2n-2})). Суммарное соотношение в триплете (алкан/алкен/алкадиен) в массовых процентах для СВМПЭ 42/45/13 соответственно. При добавлении ТФФ происходит смещение в распределении продуктов по количеству атомов углерода (n) в соединении (рисунок 4) в сторону продуктов с меньшей молекулярной массой. Углеводородов C_7 - C_{12} с добавкой антипирена стало существенно больше. Средневзвешенная молекулярная масса, полученная из данных рисунка 4, уменьшается с 258,7 г/моль до 129,7 г/моль при добавлении 5% ТФФ. В отобранных продуктах из пламени СВМПЭ+ТФФ был найден ТФФ, что указывает на выход ТФФ в газовую фазу в виде паров.

На рисунке 5А представлена структура пламени СВМПЭ на противотоке с воздухом с учетом тяжелых углеводородов (C_7 - C_{25} , обозначены - heavy) в виде одного гипотетического вещества со средневзвешенной молекулярной массой 258 г/моль. Профили концентраций для легких горючих продуктов пиролиза СВМПЭ, имеющих низкую концентрацию, приведены на отдельном графике справа. Измерение температуры в пламени на расстоянии от 0 до 0,7 мм производилось в отсутствии зонда. Максимальная температура в зоне пламени составила 1380 °С.

При приближении к поверхности горения доля тяжелых продуктов возрастает. Зона расходования горючих продуктов разложения составляет 1,7-1,8 мм. Концентрация кислорода падает до нуля на расстоянии 1,2 мм от поверхности горения. Точность измерения концентрации кислорода составляла $\pm 0,3\%$. Углекислый газ присутствует вплоть до расстояния 0,7 мм от поверхности горения. Также необходимо заметить, что мольные доли H_2O и CO_2 слабо изменяются при приближении к поверхности горения. Учет тяжелых углеводородов в мольных долях слабо повлиял на профили мольных долей веществ, однако, привел к заметному понижению массовой

доли (рисунок 5Б) CO_2 и H_2O при приближении к поверхности горения. Массовая доля тяжелых углеводородов ($\text{C}_7\text{-C}_{25}$) на расстоянии 0,7 мм от поверхности составляет около 0,2. Существование большого градиента концентраций тяжелых углеводородов также

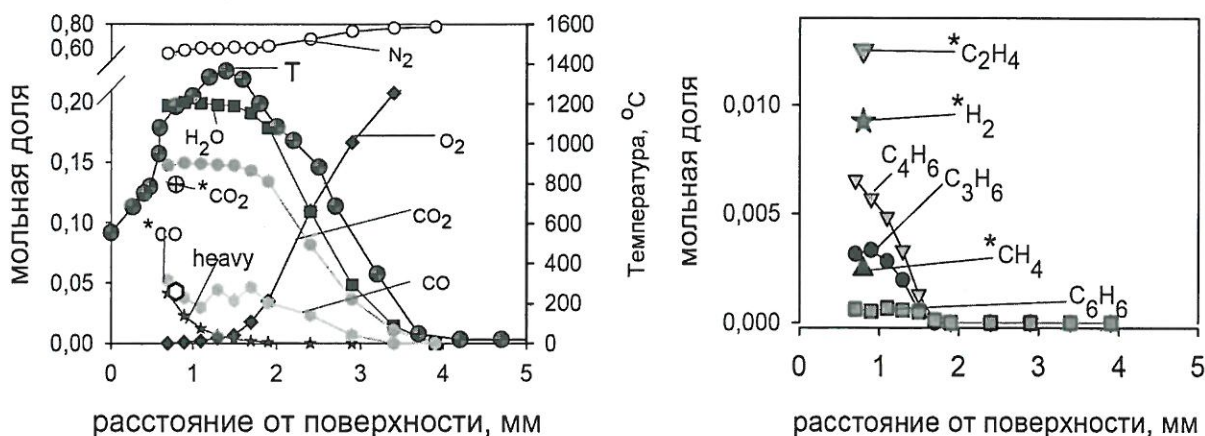


Рисунок 5 А. Структура пламени СВМПЭ на противотоках с воздухом концентрации веществ в мольных долях. *- данные газовой хроматографии при отборе пробы на расстоянии 0,8 мм.

позволяет предположить их высокую концентрацию (вплоть до 100%) вблизи поверхности полимера. Наличие конечных продуктов горения CO_2 и H_2O вблизи поверхности горения вероятно обусловлено не протеканием химической реакции на поверхности горения, а их диффузией к поверхности горения. Полученная оценка содержания тяжелых углеводородов является нижней, т.к. эксперименты показали, что даже при наличии фильтров в линии доставки пробы в масс-спектрометр на скиммере всё равно появляется белый осадок, но в значительно меньших количествах, чем без фильтров.

На рисунке 6 изображено сравнение структуры пламени СВМПЭ и СВМПЭ+5% ТФФ. Добавление ТФФ привело к появлению в пламени новых массовых пиков (m/e 50, 51, 65, 94), характерных для ТФФ. Зона расходования продуктов сгорания от поверхности образца до полного их исчезновения, определенная по осколочной массе m/z 27 (C_2H_3^+), которая присутствует в масс спектрах большинства линейных углеводородов, увеличилась с 1,5 мм до 2,5 мм, что близко к расширению зоны пламени (с 1,3 мм до 2 мм) по данным визуальных наблюдений.

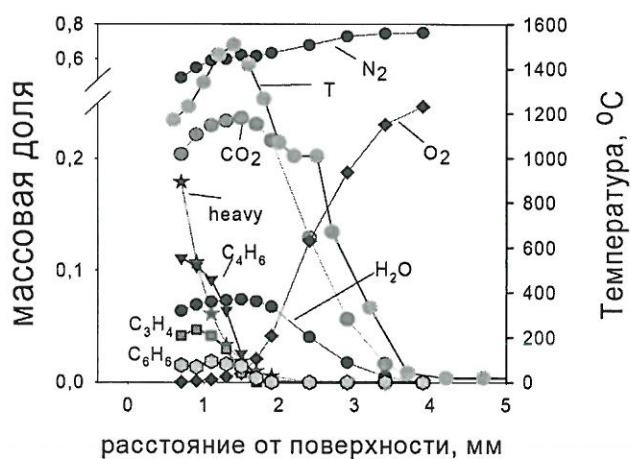


Рисунок 5Б. Структура пламени СВМПЭ на противотоках с воздухом концентрации веществ в массовых долях.

Кроме того, снижение скорости окисления углеводородов в зоне реакции при добавлении 5% ТФФ привело к появлению малого количества O_2 на расстоянии 0,7 мм от поверхности. Это может быть связано с понижением концентраций радикалов Н и ОН, которые отвечают за окисление в пламени горючих продуктов разложения полимера за счет рекомбинации радикалов с кислотами фосфора [4, 7]. Можно было бы предположить, что отдаление пламени обусловлено увеличением потока горючего с поверхности. Однако эксперименты показали понижение массовой и линейной скорости горения. Отсюда следует вывод, что отдаление пламени от поверхности горения обусловлено ингибированием процесса окисления продуктов разложения парами ТФФ или продуктами его распада.

Таким образом, при добавлении ТФФ уменьшилась массовая скорость потока горючего, уменьшалась скорость окисления углеводородов, увеличилась зона их окисления, что привело к понижению скорости тепловыделения и уменьшению максимального значения температуры. Это указывает на ингибирование трифенилфосфатом процесса окисления горючих продуктов термического разложения полиэтилена.

Влияние добавки ТФФ на концентрации радикалов Н и ОН (рисунок 7) было измерено экспериментально с помощью зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установки с системой «мягкой» ионизации. Профили концентрации радикалов Н и ОН в пламени СВМПЭ имеют максимумы, которые совпадают с максимальным значением температуры. Максимальная

молярная доля для Н составила 2×10^{-4} , для ОН $3,8 \times 10^{-4}$. При добавлении ТФФ к СВМПЭ

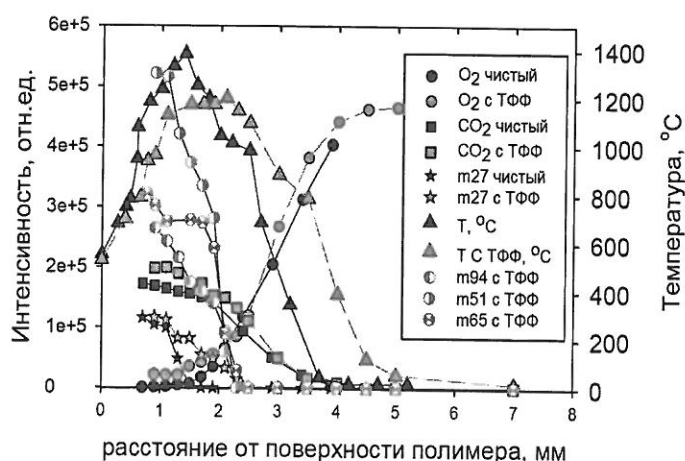


Рисунок 6. Сравнение температуры и массовых пиков (m/z 27 ($C_2H_3^+$), m/z 32 (O_2), m/z 44 (CO_2)) в пламени чистого СВМПЭ и СВМПЭ+5% ТФФ. Без добавки – темные символы, с добавкой – светлые символы.

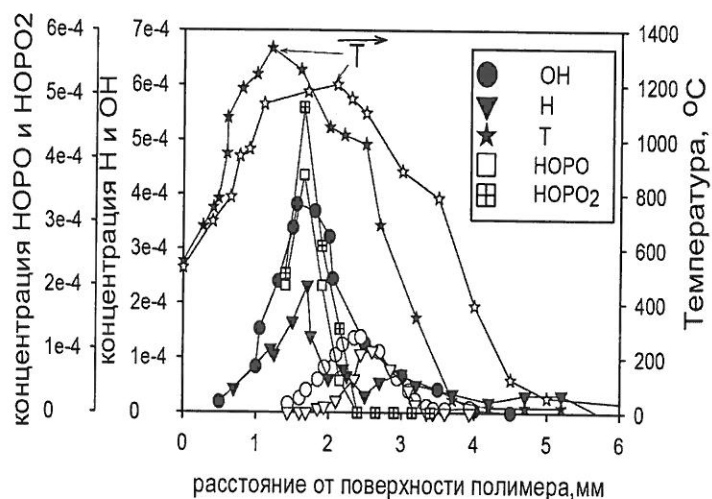


Рисунок 7. Относительные концентрации Н и ОН в пламени: черные символы – СВМПЭ, белые символы – СВМПЭ+5% ТФФ.

были зарегистрированы стабильные радикалы окислов фосфора. Максимумы концентраций НОРО , НОРО_2 расположены ($\sim 1,6$ мм) ближе к поверхности горения, т.е. зона их действия находится ближе к поверхности, чем максимумы концентраций радикалов. Концентрация окислов фосфора обращается в ноль на расстояние $\sim 2,3$ мм от поверхности. Соотношение между количеством радикалов H и OH сильно изменилось, их концентрации стали практически одинаковыми. При добавлении ТФФ наблюдается сдвиг профилей радикалов H и OH , который, как следовало ожидать, происходит одновременно со сдвигом температуры. Ингибирующий эффект окислов фосфора приводит к падению концентрации радикалов H и OH примерно в два раза, что объясняет понижение температуры в пламени.

Также было изучено влияние ТФФ на степень растяжения пламени при гашении (СРП) [8]. В эксперименте менялась только скорость подачи окислителя. Значение скорости окислителя, при котором гаснет пламя, для чистого СВМПЭ составило 120 см/с, а для СВМПЭ+5% ТФФ 80 см/с. Т.е. при добавлении ингибитора максимальная скорость встречных потоков, при котором возможно существование пламени, уменьшается.

В пятой части главы рассматривается вопрос о тепловыделении на поверхности полимера при горении его на противотоке. Расчет тепловыделения проводился с учетом радиационных потоков от поверхности полимера и от пламени на поверхность полимера.

В заключительной шестой части обсуждается роль реакций в конденсированной и газовой фазах при снижении горючести СВМПЭ добавками ТФФ. Анализ полученных данных показал, что реакции в конденсированной и газовой фазах в пламени играют противоположные роли в механизме снижения горючести СВМПЭ добавками ТФФ. Следующие результаты, полученные в данной работе, показывают, что действие ТФФ в конденсированной фазе увеличивает горючесть СВМПЭ:

1. Образование фосфорсодержащих соединений (фосфатов, эфиров, карбонатов) на поверхности образца СВМПЭ+ТФФ понижает долю ТФФ, выходящего в газовую фазу, где он эффективно понижает концентрацию радикалов.
2. Понижение молекулярной массы тяжелых углеводородных продуктов примерно в два раза при термическом разложении СВМПЭ с добавкой ТФФ. Легкие углеводороды окисляются с более высокой скоростью, чем тяжелые.
3. Понижение скорости горения приводит к уменьшению скорости потока продуктов разложения с поверхности СВМПЭ. Ожидается, что пламя станет ближе к поверхности горения и тепловой поток на поверхность увеличится.
4. Увеличение концентрации кислорода вблизи поверхности горения, обнаруженное при добавлении ТФФ в полимер, может только увеличить тепловыделение, как это

оценено в работе [9], потому что на поверхности могут идти реакции окисления полимера кислородом, диффундирующем из пламени.

В тоже время, следующие факты, полученные в данной работе, подтверждают газофазный механизм, посредством которого ТФФ снижает горючесть полимера:

1. Уширение зоны пламени в 1,5 раза и понижение максимальной температуры пламени на 150 °С приводит к снижению теплового потока из пламени на поверхность полимера. Последнее было получено также прямыми измерениями градиентов температуры вблизи поверхности горения.
2. Снижение степени растяжения пламени при гашении, которая является важной характеристикой горючести материала, в 1,5 раза.
3. Снижение концентраций радикалов Н и ОН при добавлении ТФФ к СВМПЭ, что является свидетельством действия антипирена как катализатора реакций рекомбинации радикалов в пламени полимера.

Таким образом, несмотря на то, что действие ТФФ в конденсированной фазе полимера приводит к повышению его горючести, эффект действия в газовой фазе, приводящий к понижению горючести, является доминирующим. Это приводит к тому факту, что добавление ТФФ понижает горючесть полиэтилена.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом зондовой молекулярно пучковой масс-спектрометрии установлена химическая и тепловая структура пламени СВМПЭ с добавлением ТФФ при его горении в «режиме свечи». Измерены ширины зон расходования основных горючих продуктов пиролиза и паров ТФФ. Показано, что при горении СВМПЭ + 10 % ТФФ в газовую фазу выходит только половина добавки.
2. Методом дифференциального масс-спектрометрического термического анализа, термогравиметрии и микротермопар установлено влияние добавки ТФФ и молекулярной массы полиэтилена на его термическое разложение и горение. Показано, что ТФФ действует как ингибитор процесса термического разложения только при быстром нагреве в инертной среде. ТФФ промотирует воспламенение и разложение при медленном темпе нагрева в окислительной среде, но уменьшает скорость распространения пламени при горении полиэтилена в «режиме свечи». Горючесть полиэтилена падает при уменьшении его молекулярной массы. Эффективность добавки ТФФ как антипирена растёт с уменьшением молекулярной массы.
3. Химическая и тепловая структура пламени СВМПЭ и СВМПЭ + 5 % ТФФ на противотоке с воздухом установлена с помощью двух масс-спектрометрических установках с зондовой системой отбора пробы и методом микротермопар. Найдено, что добавление ТФФ приводит к расширению зоны горения, понижению температуры, скорости горения и степени растяжения пламени при гашении. Показано, что при

введении добавки максимум в распределении концентрации продуктов пиролиза по числу атомов углерода в молекуле вблизи поверхности горения полимера смещается в сторону легких молекул. Установлено взаимодействие ТФФ со СВМПЭ в конденсированной фазе.

4. Методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с мягкой ионизацией электронным ударом идентифицированы основные радикалы Н и ОН в пламени СВМПЭ без добавки и с добавкой ТФФ на противотоке с воздухом, измерены их концентрации и их профили. Установлено, что концентрация радикалов Н и ОН падает при введении ТФФ в СВМПЭ и положение максимумов концентраций радикалов отдалается от поверхности, что является следствием действия антипирена как катализатора реакций рекомбинации радикалов в пламени полимера. Идентифицированы в качестве промежуточных продуктов разложения антипирена кислоты фосфора НОРО и НОРО_2 , катализирующие рекомбинацию радикалов в пламени СВМПЭ+ТФФ.

5. Установлено, что несмотря на то, что действие ТФФ в конденсированной фазе полимера приводит к повышению его горючести, эффект действия в газовой фазе, приводящий к понижению горючести, является доминирующим.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Korobeinichev O.P. Counterflow flames of ultrahigh-molecular-weight polyethylene with and without triphenylphosphate / O.P. Korobeinichev, M.B. Gonchikzhapov, A.A. Paletsky, A.G. Tereshchenko, I.K. Shundrina, L.V. Kuibida, A.G. Shmakov. // Combustion and Flame. – 2016. – Vol. 169. – P. 261-271. – DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.04.019.
2. Korobeinichev O.P. Reduction of flammability of ultrahigh-molecular-weight polyethylene by using triphenyl phosphate additives / O.P. Korobeinichev, A.A. Paletsky, L.V. Kuibida, M.B. Gonchikzhapov, I.K. Shundrina // Proceedings of the Combustion Institute. – 2013. – Vol. 34. – P. 2699-2706. – DOI: 10.1016/j.proci.2012.06.045.
3. Гончикжапов М.Б. Структура пламени сверхвысокомолекулярного полиэтилена в противотоке воздуха / М.Б. Гончикжапов, А.А. Палецкий, А.Г. Терещенко, И.К. Шундрин, Л.В. Куйбида, А.Г. Шмаков, О.П. Коробейничев. // Физика горения и взрыва. -2016. – том. 52, №3. – С.8-22. – DOI: 10.15372/FGV20160302.
4. Гончикжапов М. Б. Снижение горючести сверхвысокомолекулярного полиэтилена добавками трифенилфосфата / М.Б. Гончикжапов, А.А. Палецкий, Л.В. Куйбида, И.К. Шундрин, О.П. Коробейничев // Физика горения и взрыва. – 2012. – том. 48, №5. - С. 97-109. – DOI: 10.1134/S0010508212050097
5. Korobeinichev O.P. Influence of triphenyl phosphate on degradation kinetics of ultrahigh-molecular-weight polyethylene in inert and oxidative media / Korobeinichev O.P., Paletsky

A.A., Gonchikzhapov M.B., Shundrina I.K., Chen H., Liu N. // *Procedia Engineering*. 2013. – Vol. 62. – P. 359-365. – DOI: 10.1016/j.proeng.2013.08.076.

6. Палецкий А.А. Механизм снижения горючести полиэтилена различного молекулярного веса добавками фосфорсодержащих соединений / Палецкий А.А., Гончикжапов М.Б., Шундрин И.К., Коробейничев О.П. // *Известия ЮФУ. Технические науки*. – 2013. – том.145, № 8. – С. 57-67.

7. Гончикжапов М.Б. Исследование процесса термического разложения и горения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с добавлением трифенилфосфата / М.Б. Гончикжапов, А.А. Палецкий, О.П. Коробейничев. // *Вестник НГУ, Серия: Физика*. – 2011. – том. 6, №4. – С. 123-132.

Статьи и тезисы в сборниках трудов конференций:

1. Гончикжапов М.Б. Исследование механизма снижения горючести сверхвысокомолекулярного полиэтилена при введении химически активного антипирена // VI Всероссийской конференции по химии "Менделеев-2012". -Санкт-Петербург, 3-6 апреля, 2012.

2. Палецкий А.А. Механизм снижения горючести полиэтилена различного молекулярного веса добавками фосфорсодержащих соединений / Палецкий А.А., Гончикжапов М.Б., Шундрин И.К., Коробейничев О.П. // 7-ая Международная конференция "Полимерные материалы пониженной горючести". – Таганрог, 6-10 октябрь, 2013.

3. Гончикжапов М.Б., Палецкий А.А., Коробейничев О.П - Влияние химически активного антипирена на горючесть полиэтиленов различного молекулярного веса // XX международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, Московский государственный университет, 8-12 апрель, 2013.

4. Gonchikzhapov M.B. Structure of Opposed-Flow Flame UHMWPE/TPP and Air / Gonchikzhapov M.B., Paletsky A.A., Korobeinichev O.P., Shmakov A.G., Tereshchenko A.G., Shundrina // *Book of abstracts of the 8th International Seminar on Flame Structure*. - Berlin, Germany, 21-24 September, 2014, pp 1-5.

5. Korobeinichev O.P. Impact of Organophosphorous Flame Retardants on Flammability of Polyethylene of Different Molecular Weights / Korobeinichev O.P., Paletsky A.A., Gonchikzhapov M.B. // 3rd International Symposium on Flame-Retardant Materials & Technologies, Hefei, China, 17-19 June, 2014.

6. Korobeinichev O.P. The Study of the Mechanism of TPP Flame Retardancy for UHMWPE Using the Method of Opposed-Flow Diffusion Flames / Korobeinichev O.P., Gonchikzhapov M.B., Paletsky A.A., Shmakov A.G., Tereshchenko A.G., Shundrina I.K. // *European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials*. - Berlin, Germany, 21- 25 June, 2015.

7. Korobeinichev O.P. The mechanism of polymer combustion and flame retardancy studied by the method of opposed-flow diffusion flames / Korobeinichev O.P., Gonchikzhapov M.B., Paletsky A.A., Tereshchenko A.G., Shmakov A.G. // 1st Asia-Oceania Symposium on Fire Safety Materials Science and Engineering. - China, Suzhou, 9-11 October, 2015.

Литература

1. Beyler C. Thermal decomposition of polymers / C. Beyler, M. Hirschler // Chapter in SFPE Handbook of Fire Protection Engineering / Ed. P.J. DiNenno. - 2th Edition. – Boston: SFPE, 1995, P. 1/110 – 1/131.
2. Korobeinichev O.P. Destruction chemistry of dimethyl methylphosphonate in H₂/O₂/Ar flame studied by molecular beam mass spectrometry / Korobeinichev O.P., Ilyin S.B., Mokrushin V.V., Shmakov A.G. // Combustion Science and Technology. - 1996. - Vol. 116-117. - P. 51-67.
3. Коробейничев О.П. Динамическая зондовая масс-спектрометрия для изучения горения конденсированных систем // Физика горения и взрыва. - 1987. – том 5. - С.64.
4. Шмаков А.Г. Влияние добавок трифенилфосфиноксида, гексабромциклододекана и бромистого этила на CH₄/O₂/N₂ пламя при атмосферном давлении / Шмаков А.Г., Шварцберг В.М., Коробейничев О.П., Бич М.В., Хью Т.И., Морган Т.А. // Физика горения и взрыва. – 2007. - Т. 43, №5. - С.12-20.
5. Зенин А.А. Экспериментальное исследование механизма горения ТРТ и течения продуктов их сгорания: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук: 01.04.17 / Зенин Анатолий Афанасьевич. - Москва, 1976.
6. Jang B.N. The effects of triphenylphosphate and recorcinolbis on the thermal degradation of polycarbonate in air / Jang B. N., Wilkie Ch. A. // Thermochimica Acta. - 2005. - Vol. 433. - P. 1-12.
7. Коробейничев О.П. Химия горения фосфорорганических соединений / Коробейничев О. П., Шмаков А. Г., Шварцберг В. М. // Успехи химии. - 2007. - т. 76, № 11. С. 1094–1121.
8. Fisher E.M. Determination of the strain in counterflow diffusion flames from flow conditions / Fisher E.M., Williams B.A., Fleming, J.W. // Proceedings of the Eastern States Section of the Combustion Institute. - 1997. - P. 191-194.
9. Pitz W.J. The Structure of a Poly(ethylene) Opposed Flow Diffusion Flame / Pitz W.J., Brown N.J., Sawyer R.F. // Proc. Symp. (Int.) Comb. – 1981. – Vol. 18 - P.1871-1879.

Подписано в печать 04.07.2016 Тираж 125 экз.
Кол-во стр. 22. Заказ 105.
Бумага офсетная. Формат А5. Печать RISO.
Отпечатано в типографии ООО «СПБ Графикс»
634034, г.Томск, ул. Усова 4 а, оф. 150.
Тел. 89528074686,89039547361

