

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА, СОДЕРЖАЩИХ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ И НАНОФИБРИЛЛЯРНУЮ ЦЕЛЛЮЛОЗУ

© 2021 г. А. Н. Перова^{1*}, П. Н. Бревнов², С. В. Усачёв²,
Е. В. Коверзанова², А. В. Хватов¹, С. М. Ломакин¹

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: aleksandra.perova1994@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2020;

после доработки 01.09.2020;

принята в печать 21.09.2020

В работе исследованы термические и физико-механические свойства композиций полиэтилена с добавками микрокристаллической и нанофибриллярной целлюлозы (МКЦ и НФЦ). На основании результатов проведенного термогравиметрического анализа определены основные температурные характеристики термической и термоокислительной деструкции полученных композиций. С помощью метода пиролитической хромато-масс-спектрометрии проведен анализ состава продуктов пиролиза композиционных материалов. Установлено влияние добавок МКЦ и НФЦ на характер массового распределения углеводородных продуктов пиролиза композиционных материалов. В работе также выполнена сравнительная оценка влияния МКЦ и НФЦ в качестве наполнителей на деформационно-прочностные характеристики полиэтиленовых композиций.

Ключевые слова: микрокристаллическая и нанофибриллярная целлюлоза, полиэтилен, термическая деструкция, термогравиметрический анализ, пиролиз, продукты деструкции, хромато-масс-спектрометрия.

DOI: 10.31857/S0207401X21070074

ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза — самый распространенный природный полисахарид, обладающий низкой плотностью, высокими удельной прочностью и удельным модулем упругости [1–4]. Целлюлозу можно рассматривать в качестве перспективного наполнителя для термопластичных и термореактивных полимеров [5–7] благодаря возможности создания материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками за счет армирования полимерной матрицы. Полученные материалы могут найти широкое применение в медицине, текстильной промышленности, строительстве и т.д. Микрокристаллическую и нанофибриллярную целлюлозу (далее — МКЦ и НФЦ) можно извлечь из различных видов доступного сырья растительного происхождения посредством гомогенизации под высоким давлением, флюидизации, размалывания, криотехнологии, ультразвукового воздействия [8, 9].

Наряду с возможными преимуществами использования целлюлозы в качестве наполнителя в полимерных материалах имеются и некоторые его недостатки, такие как относительно небольшая межфазная адгезия, низкая термостабильность и гидрофильность [10, 11]. В процессе приготовления полиолефиновых композитов, содержащих целлюлозу, возникают проблемы их термодинамической несовместимости, вследствие которых очень сложно добиться равномерного распределения целлюлозы, в особенности НФЦ, в полимерной матрице. Для решения этих задач применяют различные методы модификации целлюлозы [12–16], которые позволяют повысить совместимость полярного целлюлозного наполнителя и неполярной полимерной матрицы.

Для повышения равномерности распределения НФЦ в полимерных композитах предлагаются различные методы, основанные на совместном применении растворной и расплавной технологии при их приготовлении. Так, в работе [17] проблемы повышения дисперсности кристаллической НФЦ в

гидрофобной матрице полипропилена (ПП) решались посредством включения предварительной стадии приготовления суспензии НФЦ при 130 °С в толуоле с последующим добавлением порошка ПП до полного его растворения. Полученную суспензию композита ПП/НФЦ высушивали с целью удаления растворителя до получения композиции ПП/НФЦ, которая в дальнейшем экструдировалась и формовалась под давлением. Полученные композиции ПП с содержанием НФЦ от 1 до 10 мас.% подвергали физико-механическим испытаниям, в результате которых было показано незначительное увеличение модуля упругости и прочности на разрыв, а также снижение относительного удлинения по сравнению с исходным ПП [17].

Основная цель настоящей работы заключалась в сравнительной оценке влияния МКЦ и НФЦ на термические и физико-механические свойства полиэтиленовых композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для синтеза композиций в работе использовали полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки 273-83(ПЭВП) производства ООО “Ставролен” (Россия), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 15803-020 производства ОАО “Уфаоргсинтез” (Россия), МКЦ фирмы “Lachema” (Чехия) с размером частиц 20–160 мкм и гель НФЦ (0.5 мас.%) с волокнами длиной 500–700 нм и шириной 50–80 нм. Гель НФЦ был получен радиационно-химическим методом в ИХФ РАН посредством предварительной обработки влажной технически беленой целлюлозы γ - и УФ-излучением. После этого образцы волокнистых полуфабрикатов подвергали последовательной механохимической обработке в кислой и щелочной средах с последующим диспергированием высоким усилием сдвига с помощью магнитострикционного излучателя мощностью 2 кВт в течение 60 мин [18].

Композиции ПЭВП и ПЭНП с МКЦ были получены путем смешения компонентов в двухшнековом лабораторном смесителе с объемом камеры 25 см³ (ИХФ РАН) при температуре 170 °С и скорости вращения роторов 30 об/мин в течение 5 мин. Композиции на основе ПЭНП и НФЦ получали следующим образом. ПЭНП растворяли при нагревании в о-ксилоле до 115–120 °С, после чего добавляли при интенсивном перемешивании водный раствор (гель) НФЦ. Нагрев и перемешивание осуществляли до полного отведения азеотропной смеси вода–о-ксилол. При достижении температуры кипения о-ксилола (144–145 °С) перемешивание останавливали. Полученный прозрачный раствор упаривали до образования твердой пленки.

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) исходных материалов и их композиций был проведен на термоаналитических весах TG 209 F1 фирмы “Netzsch” в инертной среде аргона и на воздухе при нагреве от 20 до 800 °С со скоростью 20 °С/мин. Навеска образцов составляла 3–5 мг.

Пиролиз

Пиролиз образцов композиций проводили в проточной пиролитической ячейке с зоной нагрева длиной 50 мм. Трубку диаметром 3 мм с исследуемым образцом помещали в ячейку, предварительно нагретую до (500 ± 2) °С. В течение 15 мин осуществляли продув аргона через трубку со скоростью 15 мл/мин. Продукты пиролиза конденсировали в 1.5 мл охлажденного до 4 °С н-гексана [19].

Хромато-масс-спектрометрический анализ

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили с использованием комплекса приборов, включающих газовый хроматограф Trace-1310, масс-спектрометрический детектор ISQ (Thermo Fisher Scientific Inc.) и систему обработки данных на базе персонального компьютера. Разделение проводили в кварцевой капиллярной колонке TR-5MS длиной 15 м и внутренним диаметром 0.32 мм. Температуру колонки повышали от 40 до 290 °С со скоростью 15 °С/мин, температура инжектора составляла 250 °С. В качестве газа-носителя применяли гелий, использовался режим с делением потока в соотношении 1 : 40. Масс-спектры регистрировали при ионизации электронным ударом с энергией 70 эВ, диапазон сканирования 30–450 а.е.м.

Масс-спектры продуктов деструкции были идентифицированы путем сопоставления результатов с библиотекой масс-спектров NIST 2011 и литературными данными [20–23]. Для каждого идентифицированного соединения была определена относительная площадь пика (ОПП_{*i*}) в соответствии с уравнением

$$\text{ОПП}_i = \frac{\text{ПП}_i}{\sum \text{ПП}_i} \cdot 100\%,$$

где ПП_{*i*} — площадь *i*-пика индивидуального продукта, $\sum \text{ПП}_i$ — сумма площадей пиков всех продуктов. Относительная площадь пиков фракции *f* углеводородов (ОПП_{*f*}) является суммой ОПП_{*i*} соответствующих фракций [19].

Определение механических свойств

Показатели механических свойств материалов (модуль упругости при растяжении E_p , предел текучести при растяжении σ_{pt} , относительное удли-

Таблица 1. Основные характеристики ПЭВП, ПЭНП и их композиций, полученные методом ТГА

Матрица	Наполнитель	Содержание наполнителя, мас. %	$T_{н.р}$, °C аргон/воздух	$T_{м.с.р}$, °C аргон/воздух		
				1-я стадия	2-я стадия	3-я стадия
ПЭВП	МКЦ	0	420/285	—/323	488/424	—/—
		5	340/280	363/342	490/439	—/481
		20	300/280	360/346	490/438	—/487
		50	270/257	353/346	488/446	—/490
		100	285/263	370/344	—/—	—/482
ПЭНП	НФЦ	0	413/312	—/—	478/417	—/—
		0.5	407/315	—/—	483/415	—/—
		3	415/312	—/—	484/455	—/—
		5	405/308	—/—	483/453	—/—
		100	245/235	312/316	—/—	—/492

Примечания: $T_{н.р}$ — температура начала разложения; $T_{м.с.р}$ — температура максимальной скорости разложения.

нение при пределе текучести $\epsilon_{рт}$, прочность при разрыве $\sigma_{рр}$ и относительное удлинение при разрыве $\epsilon_{рр}$ определяли на универсальной испытательной машине “Instron 3365” при комнатной температуре ($\sim(21 \pm 1)^\circ\text{C}$) в режиме одноосного растяжения образцов (тип 5, эквивалентная длина — 50 мм) в соответствии с ГОСТ 11262. Скорость деформации образцов при растяжении составляла 0.02 мин^{-1} (скорость раздвижения зажимов испытательной машины — $1 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$) для определения модуля на первом этапе (до $\epsilon = 1\%$) и 1.0 мин^{-1} (скорость раздвижения зажимов испытательной машины $50 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$) на втором этапе. Образцы в форме двусторонних лопаток вырезали с помощью специального ножа из пластин толщиной $\sim 1.0 \text{ мм}$, изготовленных методом горячего прессования при температуре 160°C и давлении 10 МПа. Статистическую обработку результатов испытаний образцов проводили по ГОСТ 14359 [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термогравиметрический анализ композиций ПЭ/МКЦ и ПЭ/НФЦ

На рис. 1 и в табл. 1 представлены результаты ТГА в инертной среде аргона и на воздухе для композиций ПЭВП/МКЦ в сравнении с исходными ПЭВП и МКЦ и для композиций ПЭНП/НФЦ в сравнении с исходными ПЭНП и НФЦ. Проведенные исследования показали, что при повышении концентрации МКЦ в композиции (рис. 1а) в среде аргона происходит снижение температуры начала разложения по сравнению с исходным образцом, а термическая деструкция протекает в две стадии, что связано с разложением целлюлоз-

ной добавки. Температура разложения ПЭ (вторая стадия термодеструкции композиций в табл. 1) практически не зависит от содержания МКЦ, что говорит об отсутствии влияния МКЦ на термодеструкцию ПЭ (рис. 1а, табл. 1). Также видно отсутствие влияния добавок НФЦ в концентрации от 0.5 до 5 мас. % на термическую деструкцию ПЭ (рис. 1в, табл. 1).

В условиях термоокислительной деструкции (рис. 1б, г) в поведении температуры начала реакций наблюдается тенденция, аналогичная наблюдаемой в инертной среде. Появление третьей стадии разложения при введении наполнителя МКЦ в композиции с ПЭ связано с выгоранием карбонизованного остатка целлюлозы.

Отличительной особенностью влияния наполнителей МКЦ и НФЦ на термоокислительную деструкцию композиций с ПЭ является рост температуры, при которой скорость разложения на второй стадии термоокислительной деструкции максимальна (табл. 1, рис. 1б, г). На наш взгляд, данный эффект стабилизации ПЭ обусловлен торможением радикально-цепного процесса деструкции композиции вследствие реакции рекомбинации макрорадикалов ПЭ и целлюлозного кокса, приводящей к обрыву цепи.

Пиролитическая хромато-масс-спектрометрия композиций ПЭ/МКЦ и ПЭ/НФЦ

На рис. 2 представлены хроматограммы летучих продуктов пиролиза ПЭВП и его композиций с содержанием МКЦ 5, 20 и 50 мас. %, а на рис. 3 — хроматограммы ПЭНП и его композиции с содержанием 5 мас. % НФЦ. Основные продукты пиролиза состоят из непредельных (алкенов) и

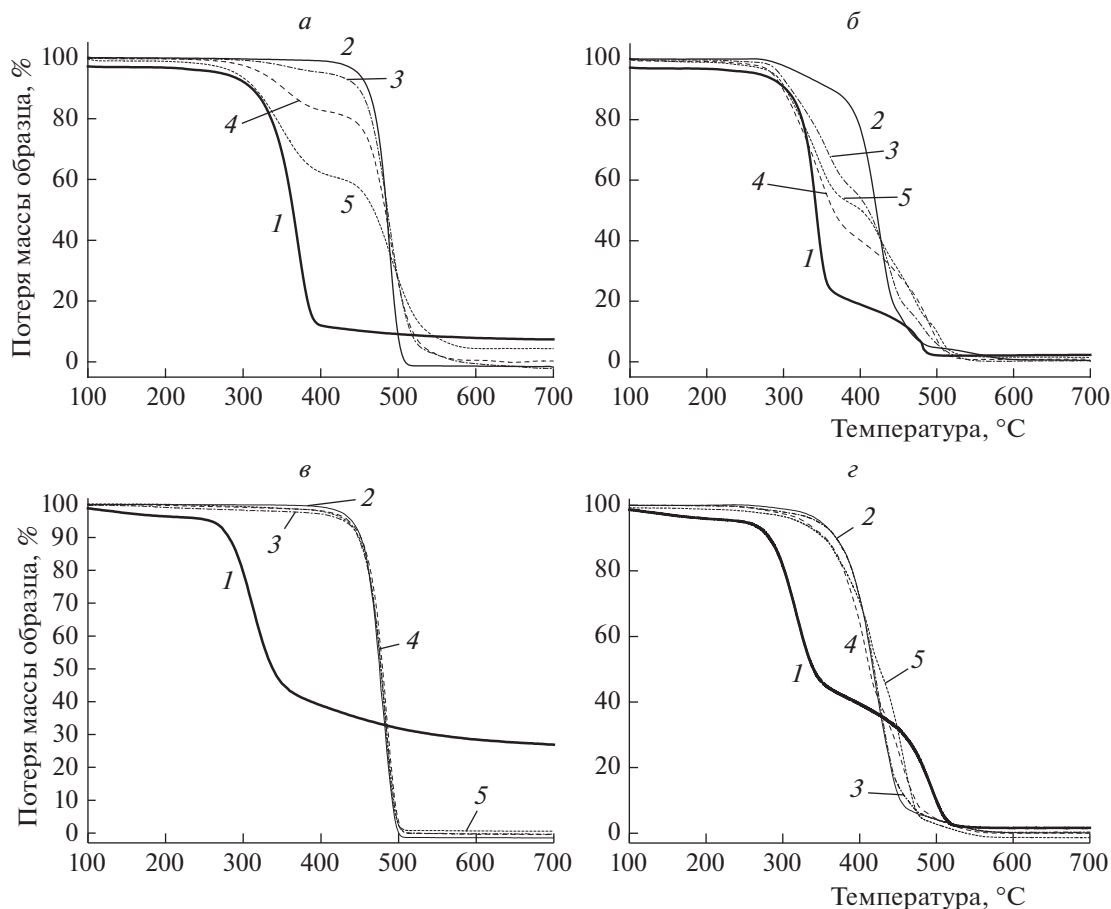


Рис. 1. Кривые ТГА образцов композиций ПЭВП в инертной среде аргона (*а*) и на воздухе (*б*) с содержанием 100 мас.% МКЦ (1), 0 мас.% МКЦ (2), 5 мас.% МКЦ (3), 20 мас.% МКЦ (4), 50 мас.% МКЦ (5); кривые ТГА-образцов композиций ПЭНП в инертной среде аргона (*в*) и на воздухе (*г*) с содержанием 100% НФЦ (1), 0 мас.% НФЦ (2), 0.5 мас.% НФЦ (3), 3 мас.% НФЦ (4), 5 мас.% НФЦ (5).

предельных (н-алканов) углеводородов различного строения, а также диенов. Кроме этого, на хроматограммах композиций ПЭ/МКЦ были обнаружены пики, соответствующие продуктам пиролиза целлюлозной добавки: *а* – фурфурол, *б* – 5-метил-2-фурфураль, *в* – левоглюкозенон (рис. 2).

В табл. 2 представлены данные, отражающие распределение углеводородных продуктов пиролиза ПЭ и композиций ПЭ с МКЦ и НФЦ при разных концентрациях целлюлозных наполнителей. Из данных табл. 2 видно, что с повышением концентрации МКЦ и НФЦ возрастает содержание более легких газообразных продуктов пиролиза C_8 – C_{17} в композициях ПЭ/МКЦ и ПЭ/НФЦ по сравнению с ненаполненным ПЭ.

Ранее нами было показано [18], что введение в полиэтилен наполнителей в зависимости от их химического состава может приводить как к повышению, так и к снижению содержания легких углеводородов в продуктах пиролиза. Повышение содержания легких углеводородов в продук-

тах пиролиза наблюдалось при использовании в качестве наполнителя слоистого силиката монтмориллонита. Каталитическое действие последнего обусловлено наличием кислотных центров (бренстедового и льюисового типов), инициирующих образование макромолекулярных карбокатионов ПЭ, что приводит к ионному механизму процесса термодеструкции. При этом наблюдается значительное повышение содержания в продуктах пиролиза нетерминальных алкенов, изоалканов и алкилбензолов, обусловленное протеканием реакций изомеризации двойной связи, изомеризации углеродного скелета и циклизации [19].

Применение в качестве наполнителя МКЦ и НФЦ не приводит к заметному изменению гомологического состава продуктов пиролиза полиэтилена, что свидетельствует о радикально-цепном механизме термодеструкции композитов. В работах [25, 26] при изучении совместного пиролиза композиций ПЭ и целлюлозосодержащих производных при температуре 700°C было установлено, что в продуктах термической деструк-

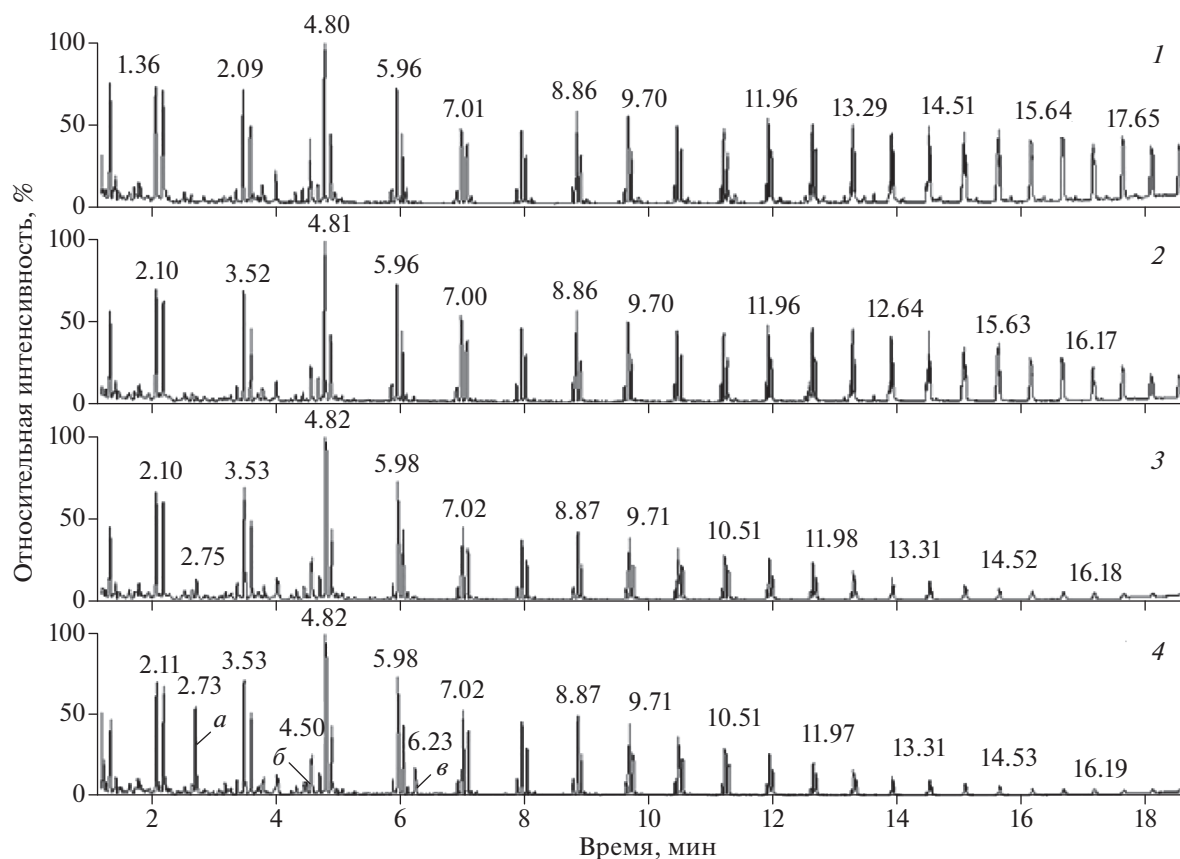


Рис. 2. Хроматограммы гексановых растворов продуктов пиролиза композиций ПЭВП с содержанием 0 мас.% МКЦ (1), 5 мас.% МКЦ (2), 20 мас.% МКЦ (3), 50 мас.% МКЦ (4): *a* — пик, соответствующий выходу фурфурола; *б* — пик, соответствующий выходу 5-метил-2-фурфурала; *в* — пик, соответствующий выходу левоглюкозенона.

ции композиций ПЭ, содержащих до 50 мас.% целлюлозы, наблюдалось значительное увеличение количества низкомолекулярных алифатических углеводородов (C_5 – C_{15}) по сравнению с исходным ПЭ. Этот факт авторы объяснили ускорением реакций отрыва атомов водорода в макромолекулах полиэтилена радикально-акцепторными производными пиролиза целлюлозы (коксовым остатком).

Формальная схема механизма термодеструкции целлюлозы приведена на рис. 4, где представлены характерные продукты пиролиза целлюлозы: фурфурол, 5-метил-2-фурфураль, левоглюкозенон, пики которых были обнаружены нами на хроматограммах гексановых растворов продуктов композиций ПЭ/МКЦ (рис. 2). Согласно схеме, представленной на рис. 4, наряду с летучими продуктами деструкции целлюлозы образуется ос-

Таблица 2. Распределение углеводородных продуктов пиролиза ПЭВП, ПЭНП и их композиций по молекулярному весу

Матрица ПЭ	Наполнитель	Содержание наполнителя, мас.%	Содержание компонентов в пробе, мас.%	
			C_8 – C_{17}	C_{18} – C_{34}
ПЭВП	МКЦ	0	48.25	51.75
		5	56.20	43.80
		20	78.58	21.42
		50	82.25	17.75
ПЭНП	НФЦ	0	62.34	37.66
		5	62.70	37.30

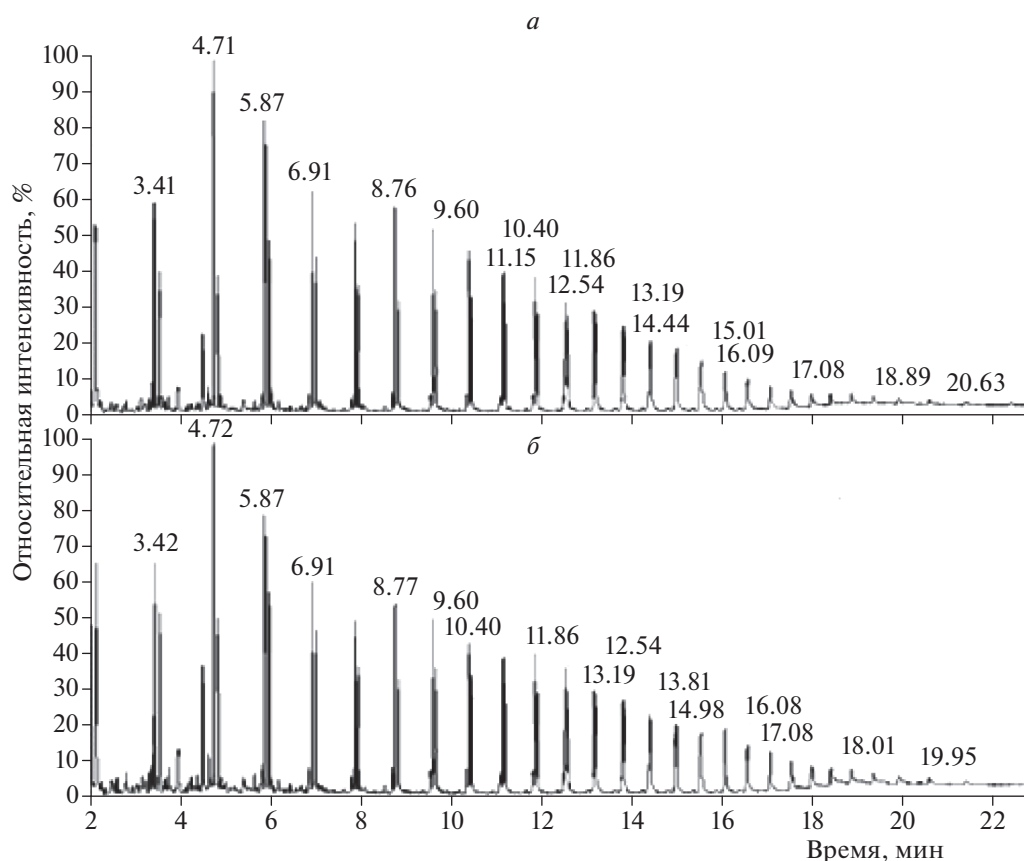


Рис. 3. Хроматограммы гексановых растворов продуктов пиролиза композиций ПЭНП с содержанием 0 мас.% НФЦ (а), 5 мас.% НФЦ (б).

новой продукт ароматизации и конденсации — углеродный кокс.

Таким образом, наблюдаемое в наших экспериментах смещение распределения углеводородных продуктов пиролиза в сторону образования более легких газообразных продуктов C_8 — C_{17} для композиций ПЭ с МКЦ и НФЦ, вероятно, обусловлено увеличением скорости инициирования радикально-цепного процесса деструкции ПЭ коксовым остатком целлюлозных добавок при температурах выше 400°C .

Исследование механических свойств композиций ПЭНП/МКЦ и ПЭНП/НФЦ

Результаты испытаний механических свойств композиций приведены в табл. 3, а характерные деформационные кривые для ПЭНП и композиций с содержанием наполнителя 5 мас.% представлены на рис. 5. МКЦ оказывает небольшое влияние на механические свойства ПЭНП, для композиций наблюдается незначительный рост модуля упругости и предела текучести. Разрушение материала происходит на стадии деформации.

Таблица 3. Деформационно-прочностные характеристики ПЭНП и их композиций

Наполнитель	Содержание наполнителя, мас. %	E_p , МПа	σ_{pt} , МПа	ε_{pt} , %	σ_{pp} , МПа	ε_{pp} , %
МКЦ	0	200 ± 10	9.3 ± 0.1	70 ± 3	14.7 ± 0.5	590 ± 30
	3	230 ± 10	9.6 ± 0.1	69 ± 3	12.1 ± 0.2	460 ± 10
	5	230 ± 10	9.8 ± 0.1	58 ± 1	11.6 ± 0.4	410 ± 10
НФЦ	3	210 ± 10	9.7 ± 0.1	74 ± 2	9.4 ± 0.1	220 ± 80
	5	230 ± 10	9.5 ± 0.2	74 ± 3	9.3 ± 0.8	320 ± 150

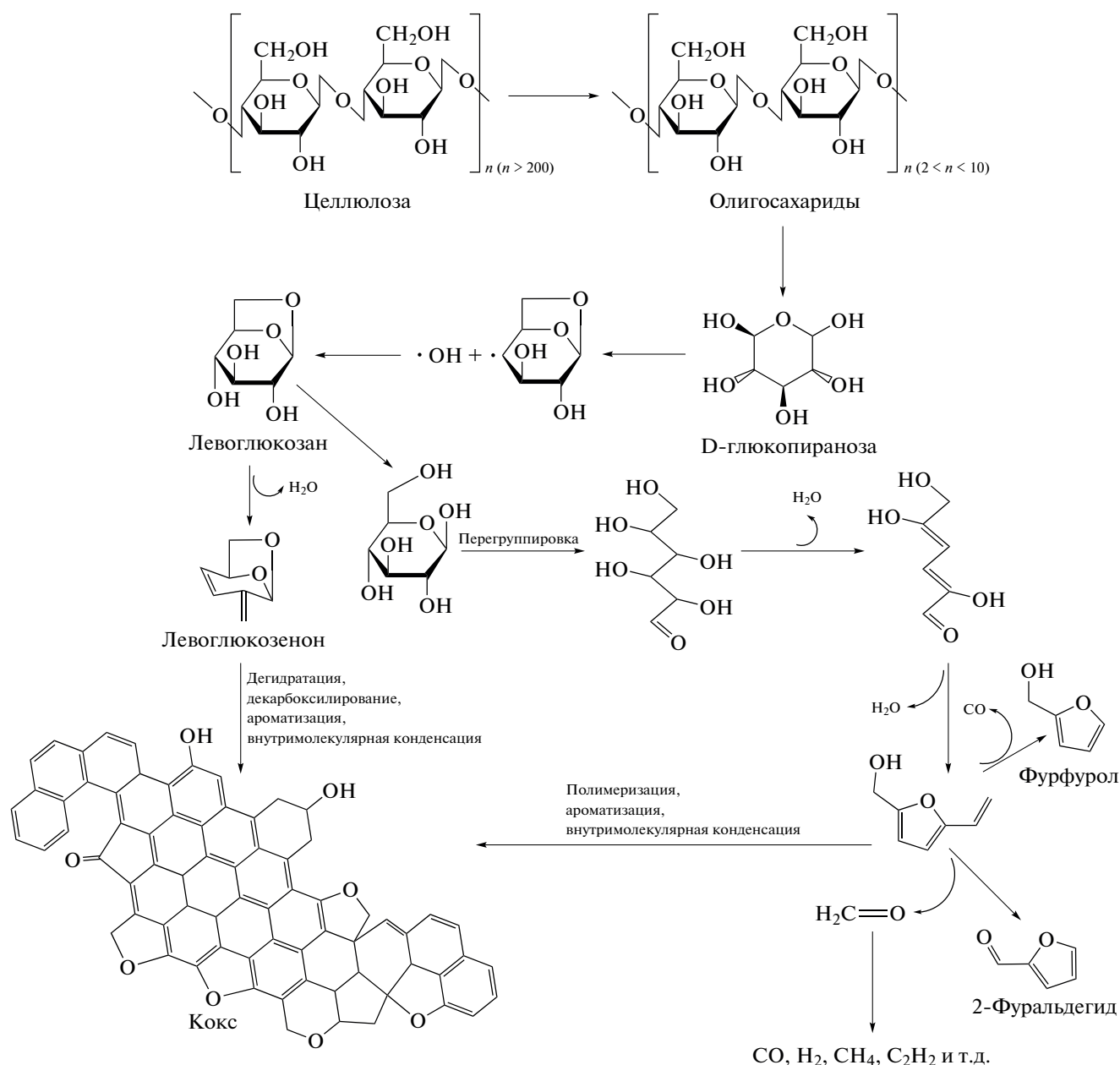


Рис. 4. Формальная схема механизма термодеструкции целлюлозы.

онного упрочнения при меньших значениях напряжения и относительной деформации по сравнению с ПЭНП (рис. 5, кривая 2). Влияние НФЦ на модуль упругости и предел текучести сопоставимо с влиянием МКЦ. В то же время композиции ПЭНП/НФЦ разрушаются на стадии развития шейки (рис. 5, кривая 3) и характеризуются меньшими значениями прочности и относительной деформации при разрушении. Известно, что введение анизотропных наполнителей, например углеродных нанотрубок, в полиолефины приводит к значительному повышению модуля упругости композиций [27]. Можно предположить, что

отсутствие заметного влияния НФЦ на модуль упругости композиций ПЭНП связано с тем, что в процессе синтеза композиций волокна НФЦ сворачиваются в клубки или образуют агломераты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования методами ТГА и пиролитической хромато-масс-спектрометрии композиций ПЭВП/МКЦ и ПЭНП/НФЦ показали влияние целлюлозных добавок на стадии термической и термоокислительной деструкции полиэтилена. Результаты ТГА показали, что добавление МКЦ и

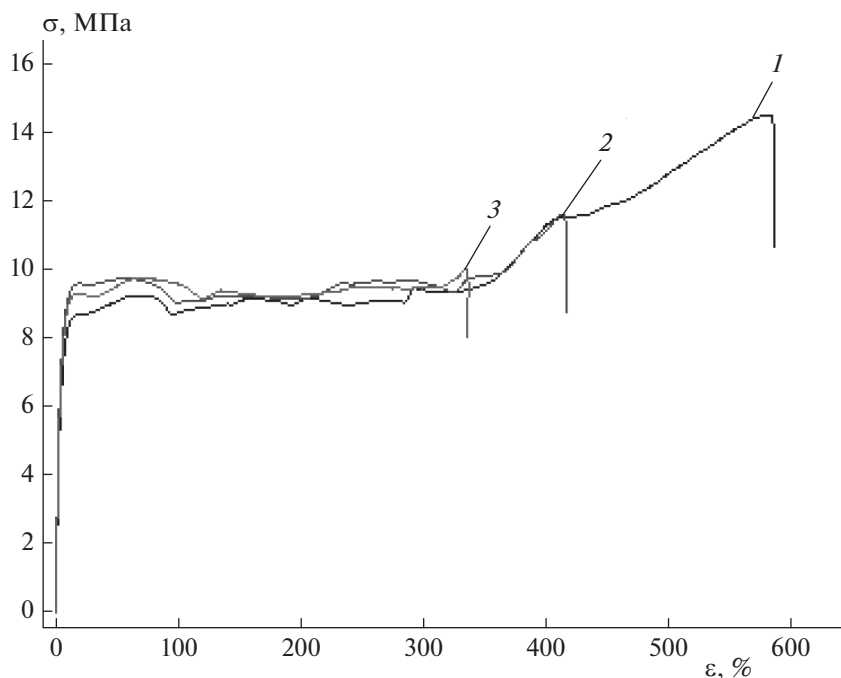


Рис. 5. Характерные кривые напряжение–деформация для образцов композиций ПЭНП без целлюлозных наполнителей (1), а также с содержанием 5 мас.% МКЦ (2), 5 мас.% НФЦ (3).

НФЦ к ПЭ приводит к увеличению скорости второй стадии термоокислительной деструкции, что, вероятно, связано с рекомбинацией макрорадикалов ПЭ и целлюлозного кокса, которая приводит к обрыву цепи, и таким образом вызывает торможение радикально-цепного механизма деструкции композиций.

В результате исследований методом пиролизической хромато-масс-спектрометрии композиций ПЭ/МКЦ и ПЭ/НФЦ выяснилось, что присутствие целлюлозных наполнителей способствует увеличению содержания более легких продуктов C_8 – C_{17} по сравнению с исходным ПЭ. Это объясняется радикально-акцепторными свойствами целлюлозного кокса, влияющими на элементарные стадии инициирования и обрыва цепи в процессе деструкции композиций ПЭ.

Результаты механических испытаний показали, что МКЦ и НФЦ оказывают схожее влияние (незначительно повышают) на модуль упругости и предел текучести композиций. В то же время введение НФЦ приводит к более значительному снижению предельных деформационно-прочностных характеристик композиций.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной на выполнение госзадания по темам ФИЦ ХФ РАН 0082-2014-0014 и ИБХФ РАН 44.3 (регистрационный номер 0120125305).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Elsabbagh A., Steuernagel L., Ziegmann G.* // *Polym. Compos.* 2009. V. 30. № 4. P. 510.
2. *Bledzki A.K., Reihmane S., Gassan J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 59. № 8. P. 1329.
3. *Hornsby P.R., Hinrichsen E., Tarverdi K.* // *J. Mater. Sci.* 1997. V. 32. № 4. P. 1009.
4. *Khalil H.P.S.A., Bhat A.H., Yusra A.F.I.* // *Carbohydr. Polym.* 2012. V. 87. P. 963.
5. *Herrera-Franco P., Aguilar-Vega M.* // *Appl. Polym. Sci.* 1997. V. 65. № 1. P. 197.
6. *Sdrobis A., Darie R.N., Totolin M. et al.* // *Composites: Part B.* 2012. V. 43. № 4. P. 1873.
7. *Kardarzadeh H.* *Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites.* 1st ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. P. 920.
8. *Мясоедова В.В.* // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 9. С. 83.
9. *Lee K.Y.* *Nanocellulose and Sustainability: Production, Properties, Applications, and Case Studies.* Boca Raton, USA: CRC Press, 2018. P. 314.
10. *Saheb D.N., Jog J.P.* // *Advan. Polym. Tech.* 1999. V. 18. № 4. P. 351.
11. *Georgopoulos S.T., Tarantili P.A., Avgerinos E. et al.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2008. V. 90. № 2. P. 303.
12. *Low I.M., McGrath M., Lawrence D. et al.* // *Composites: Part A.* 2007. V. 38. № 2. P. 963.
13. *Alamri H., Low I.M.* // *Polym. Test.* 2012. V. 31. № 5. P. 620.
14. *Khalil A., Bhat I.U.H., Jawaaid M. et al.* // *Mater. Des.* 2012. V. 42. № 2. P. 353.

15. *Mohamed H.G., Mostafa A.E., Kazuya O. et al.* // Compos. Struct. 2010. V. 92. № 5. P. 1999.
16. *Анпилова А.Ю., Масталыгина Е.Е., Храмева Н.П. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 66.
17. *Gwon J.G., Cho H.J., Lee D. et al.* // BioResources. 2018. V. 13. № 1. P. 1619.
18. *Воскобойников И.В., Константинова С.А., Коротков А.Н. и др.* // Вестн. МГУЛ – Лесной вестник. 2010. Т. 6. С. 151.
19. *Бревной П.Н., Новокшинова Л.А., Крашенинников В.Г. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 9. С. 54.
20. *Poutsma M.L.* // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 8931.
21. *Paabo M., Levin B.C.* // Fire Mater. 1987. V. 11. P. 55.
22. *Lattimer R.P.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1995. V. 31. P. 203.
23. *Soják L.* // Petroleum & Coal. 2006. V. 48. P. 1.
24. *Хватов А.В., Бревной П.Н., Шилкина Н.Г. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 6. С. 71.
25. *Xue Y., Kelkar A., Bai X.* // Fuel. 2016. V. 166. P. 227.
26. *Matsuzawa Y., Ayabe M., Nishino J.* // Polym. Degrad. Stab. 2001. V. 71. P. 435.
27. *Dubnikova I., Kuvardina E., Krashennnikov V. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 117. P. 259.