

# Экзотермические процессы в смесях полимер – 50 масс.% Al после пластического деформирования под высоким давлением

## Exothermic processes in mixtures of polymer with 50 wt.% Al after plastic deformation at high pressure

*V.A. ЖОРИН<sup>1</sup>, М.Р. КИСЕЛЕВ<sup>2</sup>, С.И. САЖНЕВ<sup>3</sup>*

*V.A. ZHORIN<sup>1</sup>, M.R. KISELEV<sup>2</sup>, A.I. SAZHNEV*

<sup>1</sup> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.М. Фрумкина РАН, Москва

<sup>3</sup> Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

<sup>1</sup> Semenov Institute of Chemical Physics, Moscow

<sup>2</sup> Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow

<sup>3</sup> National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow

vzhorin@mail.ru

Методом ДСК и термогравиметрии исследовали термическое разложение микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), полипропилена (ПП), полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), сверхвысокомолекулярного полиэтилена (ПЭСВМ), поликарбоната (ПК), полиимида (п-имид), полифениленоксида (ПФО), поливинилового спирта (ПВС), поливинилхлорида (ПВХ), полифенилацетилена (ПФАЦ), полисульфона (п-сульфон), полистирола (ПС), поликетона (п-кетон), поливинилфторида (ПВФ), а также тепловые процессы в смесях полимер – 50 масс.% алюминия после пластического деформирования под давлением 1 ГПа. Термическое разложение полимеров сопровождалось экзотермическими эффектами, энтальпии которых варьировались от 3 до 19,5 кДж·г<sup>-1</sup> в зависимости от числа разветвлений основной цепи в полиолефинах и боковых заместителей в замещенных полиолефинах. Суммарная энтальпия экзотермических процессов в смесях в Т-диапазоне 30–800°C варьировалась от 5 до 25 кДж·г<sup>-1</sup>; энтальпия теплового процесса в Т-диапазоне окисления алюминия варьировалась от 3 до 16,7 кДж·г<sup>-1</sup>.

*Ключевые слова:* пластические деформации, высокое давление, полимеры, термическое разложение полимеров, энтальпии экзотермических и эндотермических процессов, окисление алюминия

We have investigated thermal degradation of cellulose, polypropylene, low-density polyethylene, high-density polyethylene, polycarbonate, polyimide, polyvinylalcohol, polyvinylchloride, polystyrene, and polyphenyleneoxide using DSC method and thermogravimetric and also thermal processes in mixtures polymer – 50% aluminum after plastic deformation at pressure 1 GPa. Thermal degradation of polymers accompany by exothermal effects; the enthalpy varies from 3 to 19,5 kJ·g<sup>-1</sup>. Enthalpy of aluminum oxidation varies from 3 to 16,7 kJ·g<sup>-1</sup>.

*Keywords:* plastic deformations, high pressure, polymers, thermal degradation, enthalpy of exothermal and endothermal processes, oxidation of aluminum

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-5-6-41-44

Окисление металлов в воздушной среде сопровождается выделением большого количества энергии. Для получения максимального количества энергии в единицу времени используют порошки металлов разной дисперсности, имея в виду, что чем выше дисперсность порошка, тем больше его удельная поверхность. Активность порошкообразного металла будет зависеть также от структуры поверхности и от веществ, соприкасающихся с этой поверхностью. Интерес к процессу окисления металлических порошков связан с тем, что порошкообразные металлы оказывают сильное влияние на процессы, протекающие в твердых топливах и взрывчатых веществах [1–3].

Одним из наиболее эффективных металлов, используемых в качестве компонентов твердых топлив, является алюминий. При окислении алюминия выделяется большое количество энергии – 14,9 кДж·г<sup>-1</sup>; для сравнения – при горении водорода выделяется 13,4–15,8 кДж·г<sup>-1</sup>, а углерода – 8,9 кДж·г<sup>-1</sup>.

В силу высокой химической активности поверхность алюминия всегда покрыта прочной оксидной пленкой, приводящей к полной пассивации алюминиевых частиц. При получении наноразмерных частиц алюминия их активность настолько высока, что они сгорают на воздухе. Поэтому активную поверхность таких материалов подвергают пассивации, адсорбируя на поверхность частиц аргон или нанося покрытие из различных органических веществ.

Эффективным методом создания свежескрытых поверхностей в твердых телах различной химической природы является пластическое деформирование под высоким давлением на аппаратуре вы-

сокого давления типа наковален. При деформировании многокомпонентных смесей пластическому деформированию подвергаются все компоненты. В этом случае происходит не только уменьшение размеров индивидуальных частиц, сопровождаемое образованием свежескрытых поверхностей, но и формирование развитой межфазной границы. На соприкасающихся поверхностях разнородных фаз формируются двойные электрические слои (ДЭС). Высокое давление усиливает инжекцию электронов, и ДЭС, сформированные под высоким давлением, могут существенно отличаться от ДЭС, формируемых при нормальных условиях. Часть атомов и молекул в деформированных смесях оказывается в зоне действия электрических полей, которые могут поляризовать электронную структуру атомов и молекул на поверхностях раздела, и это может повлиять на химическую активность компонентов. Если свежескрытую поверхность алюминия создать в полимерной матрице при пластическом деформировании смесей металл-полимер, когда формируется плотный межфазный контакт, то можно рассчитывать на то, что высокая активность атомов алюминия проявится не только во время деформирования, но и после завершения обработки под давлением при последующем нагревании деформированных смесей; в этом случае полимерная фаза будет препятствовать доступу кислорода к активной поверхности алюминиевых частиц. В работе [4] было установлено, что деформирование под давлением 2 ГПа снижает скорость диффузии кислорода в полипропилене, что проявляется в двукратном снижении скорости термического окисления полимера. В работах [5–7] было установлено, что

протекание химических процессов при нагревании деформированных образцов отличается от их протекания в исходных веществах. В работе [8] исследовали процесс окисления алюминия в смесях с полиэтиленом после пластического деформирования под давлением 1 ГПа. Оказалось, что окисление алюминия в деформированных смесях не зависит от размера металлических частиц в исходных смесях в диапазоне от 200–300 мкм до нескольких нм.

Представляет интерес исследовать протекание термоиницируемых процессов в смесях различных полимеров с 50 масс.% Al после пластического деформирования под высоким давлением

#### Экспериментальная часть

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны следующие полимеры: микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), полипропилен (ПП), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), сверхвысокомолекулярный полиэтилен (ПЭСВМ), поликарбонат (ПК), полиимид (п-имид), полифениленоксид (ПФО), поливиниловый спирт (ПВС), поливинилхлорид (ПВХ), полифенилацетилен (ПФАЦ), полисульфон (п-сульфон), полистирол (ПС), поликетон (п-кетон), поливинилфторид (ПВФ), а также порошкообразный алюминий марки АСД 8 с размером частиц 5–8 мкм. Исходные смеси полимер – 50 масс.% Al готовили в ступке. Обработку смесей под давлением 1 ГПа проводили на наковальнях из стали ХВГ с диаметром рабочих поверхностей 20 мм. Для исследований выбирали кольцевую зону 10–20 мм. Обработанные под давлением образцы анализировали на микрокалориметре Q600 TA INSTRUMENT в воздушной среде при скорости нагревания 20 град/мин; одновременно регистрировали изменения массы образцов и тепловые эффекты в температурном диапазоне 20–800°C.

#### Результаты и их обсуждение

Все выбранные для исследования полимеры при нагревании полностью разлагались. В ПС, ПЭНП и ПП потери массы происходили в одну стадию (рис. 1); однако в большинстве полимеров уменьшение массы происходит в две стадии (рис. 2). В таблице 1 приведены численные значения снижения массы ( $-m_1$  и  $-m_2$ ) и температурные диапазоны ( $\Delta T_1$  и  $\Delta T_2$ ), в которых эти снижения регистрировали. Видно, что в большинстве полимеров наибольшие потери массы регистрировали на низкотемпературной стадии.

В Т-диапазонах интенсивного снижения массы образцов на термограммах исходных полимеров регистрировали тепловые эффекты: в ПС – эндотермический, а в остальных полимерах – экзотермические. На термограммах полимеров, у которых снижение массы проходило в одну стадию, присутствовали одиночные пики, а на термограммах полимеров, у которых снижение массы происходило в двух диапазонах, и тепловыделение проходило в два этапа (рис. 1, 2).

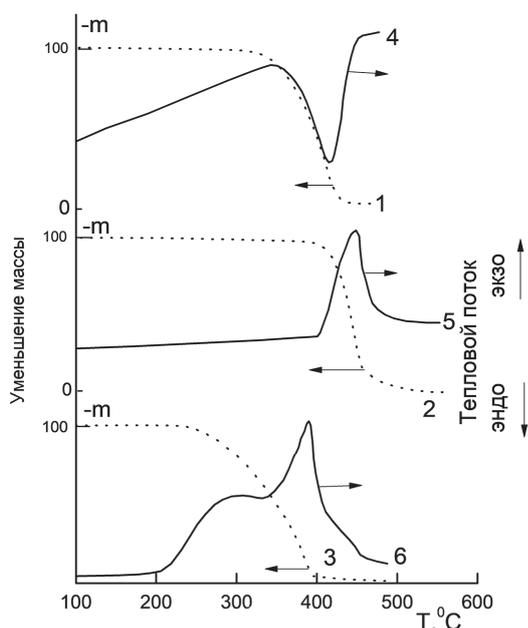


Рис. 1. Уменьшение массы при нагревании в исходных полимерах: полистирол (1), ПЭНП (2), ПП (3); термограммы исходных полимеров: полистирол (4), ПЭНП (5), ПП (6).

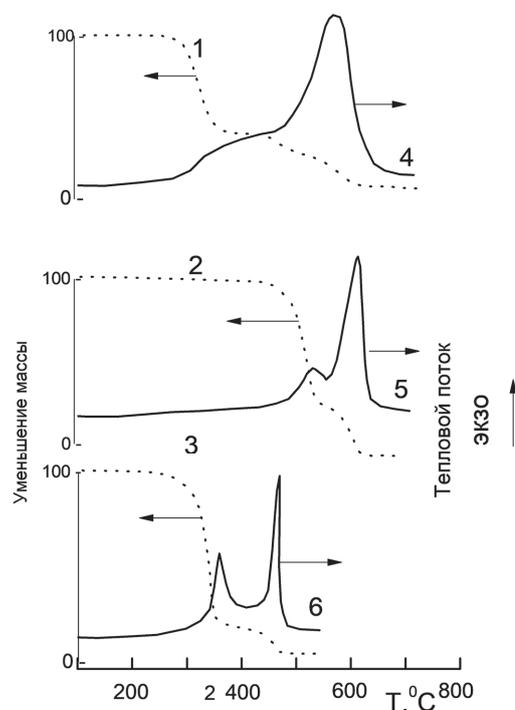


Рис. 2. Уменьшение массы при нагревании в исходных полимерах: ПВХ (1), поликарбонат (2), МКЦ (3); термограммы исходных полимеров: ПВХ (4), поликарбонат (5), МКЦ (6).

Разложение ПЭНП и ПП проходило в одну стадию, но на термограмме ПЭНП присутствовал один экзопик с максимумом при 446°C, а на термограмме ПП – два перекрывающихся экзопика с максимумами при 300 и 388°C.

На термограммах ПВХ, п-кетона и ПФАЦ доминировали экзопики с максимумами при 564–600°C. Малоинтенсивные экзопики, относящиеся к снижению массы в низкотемпературном диапазоне, сильно перекрывались с высокотемпературным пиком.

На термограммах ПК, п-имида, ПФО, ПВС и ПЭСВМ доминировали высокотемпературные экзопики, а в низкотемпературной области присутствовали экзопики небольшой интенсивности. На термограммах ПК, п-имида, ПФО и ПВС в диапазоне 70–300°C присутствовали эндопики с энтальпиями 660, 530, 1870 и 360 Дж·г<sup>-1</sup> соответственно. Этим тепловым процессам соответствовали снижения массы в пределах 0,75–1,7%.

На термограмме МКЦ присутствовали два хорошо разрешенных экзопика с максимумами при 357 и 465°C. Похожую термограмму имел и п-сульфон – два экзопика с максимумами при 629 и 664°C.

Суммарные энтальпии экзозффектов в Т-диапазоне 30–800°C варьировались в широких пределах: от 3,0 кДж·г<sup>-1</sup> в МКЦ до 19,5 кДж·г<sup>-1</sup> в ПВФ (таблица 1). Полученные данные можно разделить на несколько групп. Так, в ряду полиолефинов – ПП, ПЭНП, ПЭСВМ – суммарная энтальпия экзопроцессов возрастает по мере уменьшения числа разветвлений (4,7–6,3–9,5 кДж·г<sup>-1</sup>). Полиолефины с различными заместителями составили следующий ряд: ПП, ПФАЦ, ПВС, ПВХ, ПВФ, в котором происходит увеличение энтальпии (4,7–7,9–10,8–10,8–19,5 кДж·г<sup>-1</sup>); в ряду этих полимеров энтальпия эндпроцесса возрастала по мере увеличения химической активности боковой группы. Гетероцепные полимеры составили ряд: МКЦ, ПК, п-имид, ПФО, п-сульфон, п-кетон, в котором происходило возрастание энтальпии экзопроцесса (3,0–6,8–8,9–9,8–12,3–18,3 кДж·г<sup>-1</sup>).

Экзотермические пики на термограммах разделяли графическим методом в соответствии с Т-диапазонами интенсивного снижения массы полимеров и оценивали энтальпии экзопроцессов для низкотемпературного ( $\Delta H_1$ ) и высокотемпературного диапазона ( $\Delta H_2$ ) (таблица 1). Из приведенных данных видно, что энтальпии экзопроцессов в высокотемпературном диапазоне для всех полимеров больше, чем в низкотемпературном.

Тепловым процессам в разных температурных диапазонах на термограммах соответствовали разные изменения массы в образцах. Поэтому для более корректного сравнения энергетических свойств различных полимеров энтальпии экзопроцессов ( $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$ )

**Таблица 1. Параметры тепловых процессов в исходных полимерах. Снижение массы  $-m_1$  и энтальпия  $\Delta H_1$  экзопроцесса в температурном диапазоне  $\Delta T_1$ ; снижение массы  $-m_2$  и энтальпия экзопроцесса  $\Delta H_2$  в температурном диапазоне  $\Delta T_2$ ; суммарная энтальпия экзопроцессов  $\Sigma \Delta H$  в диапазоне 30–800°C; «приведенная» энтальпия  $\Delta H/-m_1$  в температурном диапазоне  $\Delta T_1$ ; «приведенная» энтальпия  $\Delta H/-m_2$  в температурном диапазоне  $\Delta T_2$ .**

Полимер	$-m_1, \%$	$-m_2, \%$	$\Delta T_1$	$\Delta T_2$	$\Sigma \Delta H, \text{кДж/г}$	$\Delta H_1, \text{кДж/г}$	$\Delta H_2, \text{кДж/г}$	$\Delta H_1/-m_1$	$\Delta H_2/-m_2$
МКЦ	87,0	13,0	250–400	410–470	3,0	1,47	1,53	17	118
ПП	100,0		210–400		4,7			47	
ПЭНП	7,0	93,0	210–400	400–510	6,3	0,6	5,7	85	61
ПК	71,0	29,0	410–550	550–620	6,8	1,8	5,0	25	170
П-имид	26,6	73,4	420–590	590–720	8,9	0,37	8,5	14	116
ПЭСВМ	27,8	72,2	280–390	390–520	9,5	3,3	6,2	118	85
ПФО	48,0	52,0	400–500	500–600	9,8	1,8	8,0	37	153
ПВС	72,0	28,0	200–480	480–650	10,8	3,8	7,0	52	250
ПВХ	63,5	36,5	350–400	430–650	10,8	2,4	8,3	38	230
ПФАЦ	58,0	42,0	100–470	520–750	7,9	1,3	6,7	22	160
П-сульфон	54,3	45,7	380–590	600–710	12,3	1,2	11,0	22	240
П-кетон	53,5	46,5	200–500	500–650	18,3	6,5	11,7	123	250
ПВФ	69,0	31,0	200–420	420–600	19,5	9,0	10,5	130	338

**Таблица 2. Параметры тепловых процессов в деформированных смесевых образцах.**

Полимер	$\Sigma \Delta H, \text{кДж/г}$	$-m, \%$	$\Delta H_1, \text{кДж/г}$	$\Delta H_{\text{привед. I}}$	$+m, \%$	$\Delta H_2, \text{кДж/г}$	$\Delta H_{\text{привед. II}}$
ПП	5,0	35,0	2,50	71	13,7	2,5	182
П-имид	5,1	–	–	–	–	–	–
МКЦ	7,2	22,5	4,20	186	10,0	3,0	300
ПЭСВМ	10,3	46,0	8,63	187	5,7	16,7	292
ПВХ	12,1	47,5	10,15	213	6,1	2,0	327
ПЭНП	13,2	39,1	9,60	245	5,5	3,6	654
ПВС	15,0	42,0	11,23	267	10,5	3,8	362
ПФО	19,1	12,3	–	–	8,8	–	–
ПВФ	16,9	15,5	14,64	944	8,3	2,3	277
П-сульфон	19,5	27,0	–	–	0	–	–
ПК	20,4	27,0	20,4	755	5,7	–	–
П-стирол	20,4	27,4	–	–	3,2	–	–
ПФАЦ	22,1	23,0	–	–	2,8	–	–
П-кетон	25,0	18,8	–	–	5,3	–	–

относили к соответствующим потерям массы ( $-m_1$  и  $-m_2$ ) – «приведенная» энтальпия. Результаты такой обработки приведены в таблице 1 и свидетельствуют о том, что значения «приведенной» энтальпии в высокотемпературном диапазоне больше, чем в низкотемпературном (исключение составили ПЭНП и ПЭСВМ). Минимальная разница «приведенных» энтальпий для низкотемпературного и высокотемпературного процессов была в ПВФ и составила 1,9 раза, а в п-сульфоне различие достигало 10,9 раза.

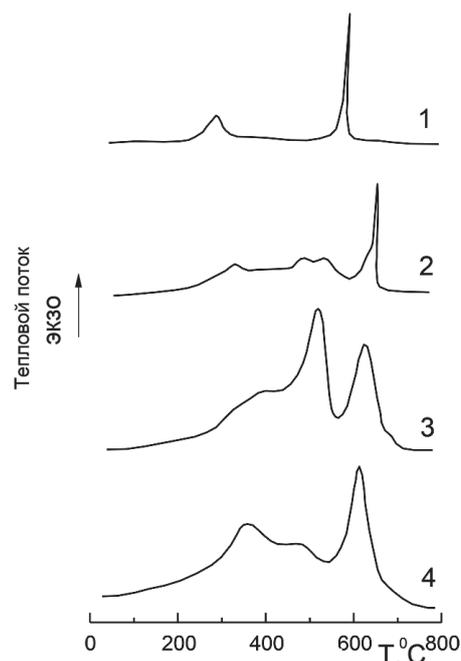
В деформированных смесях снижение массы началось уже при 25°C и при 200°C могло достигать 10%. При температурах выше 200°C снижение массы, как и в исходных полимерах, происходило в двух Т-диапазонах. Суммарное снижение массы в деформированных смесях, связанное с разложением полимера, было всегда меньше 50%. Этот эффект может быть связан с образованием термостойких продуктов:  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_m(\text{OH})_n$ .

В температурном диапазоне 500–550°C снижение массы заканчивалось, и при дальнейшем нагревании происходило увеличение массы ( $+m$ ), связанное с окислением алюминия. В некоторых полимерах увеличение массы происходило в диапазоне 10–30°, то есть практически скачкообразно, в других же – в диапазоне 150–200°. В то же время в смеси с п-сульфоном не удалось зарегистрировать увеличения массы в высокотемпературном диапазоне.

Тепловыделение в деформированных смесях можно разделить на два Т-диапазона. Первый диапазон (низкотемпературный) начинается с началом уменьшения массы, то есть уже при комнатной температуре, и заканчивается с окончанием процесса разложения полимера. Тепловыделение в этом диапазоне связано как с разложением полимера, так и, возможно, с образованием термостойких продуктов с участием алюминия. В высокотемпературном диапазоне (500–800°C) протекает экзопроцесс окисления алюминия.

Термограммы деформированных смесей значительно различаются (рис. 3, 4). Так, на термограммах смесей с ПЭНП, ПС, ПВФ

и ПП в Т-диапазоне окисления алюминия присутствуют узкие интенсивные пики. На термограммах других смесей в низкотемпературном диапазоне присутствовали широкие пики, перекрывавшиеся с экзопиком окисления алюминия.



**Рис. 3. Термограммы смесей полимер – 50 масс % Al после деформирования под давлением 1 ГПа: ПП (1), ПВФ (2), ПВХ (3), МКЦ (4).**

Суммарный тепловой эффект в деформированных смесях варьируется в широких пределах – от 5 кДж·г<sup>-1</sup> в ПП и п-имиде до

25,0 кДж·г<sup>-1</sup> в п-кетоне (таблица 2). При сравнении данных для суммарных энтальпий экзопроцессов в исходных полимерах и в деформированных смесях видно, что практически во всех смесях суммарные энтальпии больше, чем в исходных полимерах. Но в смесевых образцах, наряду с экзопроцессом разложения полимера, протекает и экзопроцесс окисления алюминия. Для разделения этих процессов использовали графический метод в тех смесях, где небольшое перекрытие пиков позволяло это сделать. Результаты такой обработки представлены в таблице 2. Тепловым процессам в смесях соответствовали разные изменения массы. Поэтому для корректного сравнения эффективности тепловых процессов энтальпии относили к соответствующему изменению массы –  $\Delta H_{\text{прив I}}$  для разложения полимеров и  $\Delta H_{\text{прив II}}$  – для окисления алюминия.

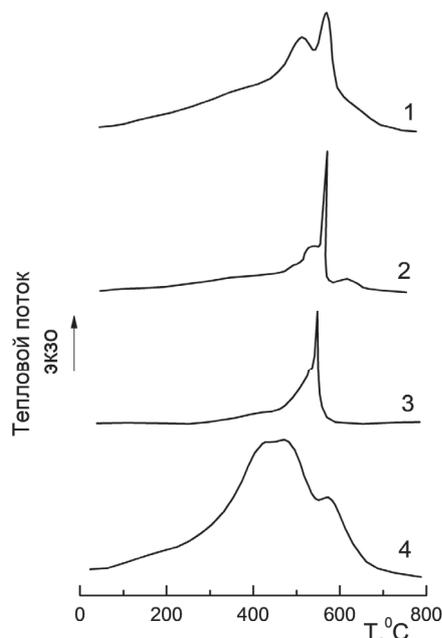


Рис. 4. Термограммы смесей полимер - 50 масс % Al после деформирования под давлением 1 ГПа: ПФАЦ (1), ПЭНП (2), п-стирол (3), ПК (4).

В таблице 2 даны результаты расчета «приведенных» энтальпий для экзопроцессов разложения полимеров в деформированных смесях; минимальное значение (71) было получено для смеси с ПП, а максимальные (755 и 944) для смесей с ПК и ПВФ соответственно. Для других смесей «приведенные» энтальпии разложения полимеров в смесях варьировались в диапазоне от 186 до 267. Эти результаты следует сравнивать с «приведенными» энтальпиями для исходных полимеров, рассчитанными на основе суммарного экзоэффекта ( $\sum \Delta H$ , к·Дж·г<sup>-1</sup>) разложения полимеров. Во всех случаях «приведенные» энтальпии разложения полимеров в деформированных смесях в разы больше, чем для исходных полимеров. Так, минимальное превышение – в 1,5 раза – было установлено для ПП, а максимальное превышение – в 11 раз – было установлено для ПК.

В таблице 2 приведены величины тепловых эффектов окисления алюминия в различных деформированных смесях. В смеси с ПЭСВМ значение энтальпии достигало 16,7 к·Дж·г<sup>-1</sup>, а в остальных смесях энтальпии варьировались в пределах 2,3–3,8 к·Дж·г<sup>-1</sup>. В таблице 2 приведены также рассчитанные значения «приведенных» энтальпий. Минимальное значение составило 182 для смеси с ПП, а максимальное – 654 – для смеси с ПЭНП. Для других смесей «приведенные» энтальпии варьировались в пределах 292–362.

Табличное значение энтальпии окисления алюминия составляет 14,9 к·Дж·г<sup>-1</sup>, а следовательно, «приведенная» энтальпия составит 149. Таким образом, «приведенные» энтальпии окисления алюминия в деформированных смесях с полимерами значительно превышают аналогичный параметр для исходного алюминия.

#### Заключение

Уменьшение массы полимеров при термическом разложении происходит в двух T-диапазонах: 200–500°C и 400–700°C и сопровождается экзотермическими эффектами. Суммарные энтальпии

экзопроцессов варьируются от 3 кДж·г<sup>-1</sup> до 19,5 кДж·г<sup>-1</sup>. Разделение пиков на термограммах показало, что энтальпии экзопроцессов, протекающих в высокотемпературной области, всегда больше энтальпий процессов в низкотемпературной области.

Во всех деформированных смесях полимер – 50 масс.% Al разложение полимеров (снижение массы) начинается при 25°C; при этой же температуре начинаются экзопроцессы, суммарные энтальпии которых варьируются от 5 кДж·г<sup>-1</sup> до 22 кДж·г<sup>-1</sup>. В некоторых смесях процесс разложения полимера заканчивается на 100–150 град ниже, чем в исходных полимерах. Во всех смесях снижение массы было меньше 50% и иногда составляло лишь 12–15%. Это, скорее всего, связано с образованием термостойких продуктов, как при деформировании, так и при нагревании. Энтальпии химических процессов в T-диапазоне разложения полимеров варьировались от 15,2 до 32,4 кДж·г<sup>-1</sup>. В высокотемпературном диапазоне энтальпия окисления алюминия варьируется от 14,6 до 36,9 кДж·г<sup>-1</sup>. Максимум экзопика окисления варьировался от 543 до 630°C, то есть всегда был ниже  $T_{\text{пл}}$  алюминия.

#### Литература

- Иванов В.Г., Гаврилюк О.В. Закономерности окисления и самовоспламенения на воздухе электровзрывных ультрадисперсных порошков металлов // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35. №6. С. 53–60.
- Комаров М.В., Вакутин А.Г., Бычин Н.В. Лабораторные методы исследования процесса окисления УДП металлов. // Ползуновский вестник. 2010. №4-1. С.131–136.
- Громов А.А., Ильин А.П., Фозе-Бат У., Тайпель У. О влиянии типа пассивирующего покрытия, размеров частиц и сроков хранения на окисление и азотирование порошков алюминия // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. №2. С. 61–69.
- Жорин В.А., Рапопорт Н.Я., Крючков А.Н., Шибряева Л.С., Ениколопян Н.С. Термоокислительная стабильность полипропилена, подвергнутого совместному воздействию высокого давления и сдвиговых деформаций // Высокомолек. соед. А.1983. Т. 25. С. 578.
- Жорин В.А., Киселев М.Р., Зеленецкий А.Н., Акопова Т.А. Термостимулированные процессы в смесях крахмала и диоксиметилпропионовой кислотой после пластического деформирования под высоким давлением // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. №8. С.1444–1450.
- Жорин В.А., Зеленецкий А.Н., Свистунов В.С. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. №5. С. 920–924 – Термическая полимеризация акриламида после пластического деформирования под высоким давлением.
- Жорин В.А., Конькова Т.С., Матухина Е.В., Матюшин Ю.Н., Разумовская И.В. // Высокомолек. соед. А.2000. Т.42. №11. С. 1861–1868 – Энтальпия растворения акриламида и полиакриламида после пластического деформирования под высоким давлением.
- Жорин В.А., Киселев М.Р., Грачев А.В., Ладыгина Т.А. Окисление алюминия в смесях с полиэтиленом после пластического деформирования под высоким давлением // Физика горения и взрыва. 2018. Т.54. №1. С. 52–64.
- Кугина Ю.А., Долгопятова Н.В., Новиков В.Ю., Коновалова И.Н., Принцев М.Ю., Сагайдачный В.А. Термическое разложение полисахаридов: хитина и хитозана // Вестник МГТУ. 2015. Т. 18. №1. С. 94–99.
- Габитов Р.Н. Диссертация на соиск уч. степени к.т.н. Ивановский гос. Энергетический университет им. В.И. Ленина. Иваново 2017 г.
- Рогозина А.А., Коптелов И.А., Матвеев А.А., Коптелов А.А., Юшков Е.С. Теплота термического разложения полиэтилена. // Пластические массы. 2017. №9–10. С. 30–32.