

5. О. П. Коробейничев, Ю. Я. Карпенко. Изв. АН СССР, сер. хим. 1971, 7, 1557.
6. Механизм, кинетика и катализ термического разложения и горения перхлората аммония. Перевод с англ. Новосибирск, СО изд-ва «Наука», 1970.
7. G. S. Pearson, D. Sutton. AIAAJ. 1967, 5, 210; 1967, 5, 344; 1966, 4, 954.
8. P. W. M. Jacobs, A. Russell. Jones 11-th Symposium (Intern.) on Combustion. The Combust. Inst., Pittsburgh, Pa, 1967, p. 457.
9. Ф. Шольмоши, Л. Ревес. Кинетика и катализ, 1963, 4, 1, 88.

УДК 541.124

ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОЙ КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

В. В. Александров, Н. С. Буфетов, Т. В. Пастухова, Р. К. Тухтаев
(Новосибирск)

Введение

Научное значение экспериментального изучения реакций в конденсированных средах при высоких температурах состоит в том, что лишь в результате него гипотезы о механизме превращения могут быть переведены в разряд действующих моделей или теорий, описывающих реальные явления.

Очевидна также практическая значимость работ в данной области. Быстрые высокотемпературные реакции связаны с интенсивным воздействием на конденсированные вещества в современных химико-технологических процессах и аппаратах (например, в самораспространяющемся высокотемпературном синтезе, алюмотермии, горении, абляции, в механохимических процессах).

Специфика этих реакций заключается прежде всего в быстротечности, в том, что идут они, как правило, в узкой пространственной зоне в существенно неизотермических условиях и протекают при температурах от нескольких сот до 2000—3000°С. В случае образования газообразных продуктов реакции в конденсированной фазе (к-фазе) проходят лишь частично, т. е. превращение испытывает не все вещество, а значительная часть его разбрасывается расширяющимися газами (диспергируется). Далее вещество обычно продолжает реагировать, но уже в газовой и дисперсной фазах.

Перечисленные выше особенности создают значительные экспериментальные трудности для изучения высокотемпературных реакций.

Известны следующие методы изучения таких реакций: 1) температурного профиля; 2) стационарного горения (основанные на использовании закономерностей стационарного горения). Сюда, в частности, может быть отнесен и метод линейного пиролиза; 3) зажигания; 4) импульсный калориметрический; 5) время-пролетная масс-спектрометрия.

В настоящей работе рассматривается в основном импульсная калориметрия [1, 2], имеющая ряд достоинств, присущих калориметрическим методам вообще.

1. Фундаментальность, поскольку практически нет химических превращений, в которых бы не выделялось или не поглощалось тепло.

2. Обычно калориметрические методы — это методы непосредственные, прямые, а не косвенные. Отсюда физическая прозрачность и простота, что облегчает интерпретацию результатов.

3. Возможность проведения измерений там, где другие методы по какой-либо причине не могут быть использованы (например, при изучении полимеризации, а также эндотермических превращений без газообразных продуктов).

Калориметры для кинетических исследований

Для кинетических измерений калориметрическая система должна прежде всего быть достаточно малоинерционна. Это требование может быть записано в виде неравенства

$$\tau_p \gg \tau_k, \quad (1)$$

т. е. по сравнению с характеристическим временем реакций τ_p постоянная времени калориметра τ_k должна быть мала; тогда спустя время $n\tau_k$ показания («измерительный сигнал») системы однозначно соответствуют скорости превращения. Значение множителя n определяется тем, какая погрешность допустима при определении скорости реакции. Например, если граница возможной погрешности 20%, то $n=1,6$; для погрешности 10; 5 и 1% n равно 2,3; 3,0 и 4,6 соответственно.

Калориметры можно разбить на две группы в зависимости от того, регистрируется ли в ходе опыта величина, пропорциональная количеству тепла, или параметр, пропорциональный скорости выделения (или поглощения) тепла.

В качестве калориметров первой группы можно назвать дифференциальный сканирующий калориметр («ДСК») фирмы «Perkin and Elmer» [3], а также импульсную калориметрическую установку («ИКУ») Института химической кинетики и горения СО АН СССР [1, 2]. Примером калориметров второй группы могут служить микрокалориметр Кальве [4] и калориметр для раздельного калориметрирования, предложенный А. А. Ковальским и М. Л. Богоявленской [5].

Для калориметров первой группы τ_k равно времени установления однородной температуры в калориметрической ячейке τ_1 , которая в общем виде представляет собой оболочку и исследуемое вещество, контактирующие через тепловое сопротивление.

Строго говоря, вычисление τ_1 требует решения уравнения теплопроводности для трехмерного тела, составленного из разнородных материалов. Однако приближенная (и в ряде случаев достаточно точная) оценка τ_1 может быть сделана по формуле

$$\tau_1 \approx k_1 \frac{l^2}{a}, \quad (2)$$

полученной в результате обобщения решений уравнения теплопроводности для тел ограниченных размеров [6]. Здесь l — характерный размер, a — коэффициент температуропроводности, $k_1=0,1-0,2$ — множитель, зависящий от геометрической формы. Расчет по формуле (2) проводится для каждого из трех указанных элементов калориметрической ячейки и в качестве τ_1 берется наибольшее значение. Из формулы (2) видно, что выигрыш в быстродействии можно достигнуть за счет сокращения характерного размера l (например, изготовив калориметрический блок и вещество в виде тонких пленок [1, 2, 7]). При толщине слоя вещества

¹ В качестве τ_p при реакции порядка γ может быть взята величина $1/kc_0^{\gamma-1}$, где c_0 — начальная концентрация реагирующего вещества, k — константа скорости. Для $\gamma=0$; $\tau_p=1/k$.

1 мк и $a=10^{-3}$ см²/с $\tau_1 \approx 10^{-6}$ с, что, по-видимому, близко к пределу калориметрических методов вообще.

Для калориметров второй группы характерным является замер полезного сигнала на тепловом сопротивлении между калориметрической ячейкой и оболочкой. При этом на нем должно установиться стационарное (или квазистационарное) распределение температур. Внутри калориметрической ячейки к этому времени выравнивание температуры должно уже закончиться. Таким образом, для калориметров этой группы

$$\tau_k = \tau_2 \gg \tau_1, \quad (3)$$

т. е. они по быстродействию не превосходят калориметры первой группы. Наиболее быстродействующие приборы, в которых возможно изучение к-фазных реакций, имеют τ_2 порядка нескольких минут [4, 8].

Формула для τ_2 может быть получена из решения дифференциального уравнения для калориметрической ячейки, в котором учтен теплообмен ее с термостатированной оболочкой

$$c_k \frac{dt}{d\tau} = q(\tau) - \alpha S t \quad (4)$$

(при $\tau=0$ $t=0$). Здесь $t=T-T_0$ — «полезный сигнал» в градусах, T — температура ячейки, T_0 — начальная температура, c_k — теплоемкость калориметра, α — коэффициент теплопередачи (кал/см²·с·град), S — площадь поверхности, q — тепловой поток от исследуемого вещества. Решение уравнения (4) при $q=\text{const}$ имеет вид

$$t = \frac{q}{\alpha S} \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha S}{c_k} \tau\right) \right] = \frac{q}{\alpha S} \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_2}\right) \right], \quad (5)$$

где

$$\tau_2 = \frac{c_k}{\alpha S}. \quad (6)$$

С учетом (6) уравнение (4) может быть переписано в виде

$$\frac{dt}{d\tau} = \frac{q(\tau)}{c_k} - \frac{t}{\tau_2}. \quad (7)$$

При выполнении (1)

$$\frac{dT}{d\tau} \approx \frac{\Delta t}{\tau_p} \ll \frac{t}{\tau_2} \text{ и } q(\tau) \approx \frac{c_k}{\tau_2} t. \quad (8)$$

Наибольшую информацию о кинетике процесса дают опыты в изотермических условиях [2]. Для их осуществления необходимо, чтобы выведение калориметрической ячейки на рабочую температуру произошло за время τ_H при соблюдении двойного неравенства

$$\tau_k \ll \tau_H \ll \tau_p. \quad (9)$$

Правое неравенство имеет простой физический смысл: за время нагрева вещество не должно испытывать заметного превращения. Заметим, что в первых трех из перечисленных в начале статьи методов вместо (9) всегда имеет место автоматическое равенство

$$\tau_H \approx \tau_p, \quad (10)$$

которое выполняется и в методах ДТА и ДТГ.

Импульсные калориметрические установки и время-пролетные масс-спектрометры позволяют проводить опыты в обоих режимах, определяемых условиями (9) и (10) [1, 2, 9, 10].

Из изложенного следует, что наибольшее быстродействие может быть получено на импульсных калориметрах, в которых калориметрическая ячейка и вещество формируются из тонких слоев.

Необходимо подчеркнуть одну особенность работы быстродействующих калориметров [1, 2]. Затраты тепла на прогрев исследуемого ве-

щества при импульсном нагреве регистрируются измерительной системой калориметра, как эндотермический эффект, который может быть сравним с полезным сигналом от реакции. Регистрация химического процесса, таким образом, начинается с точки, расположенной ниже «нуля» на шкале тепловых эффектов. Величина начального отрицательного смещения однозначно связана с теплоемкостью вещества и должна учитываться при обработке результатов опытов [1, 2, 11]. Выделение газообразных продуктов в ходе быстропротекающих к-фазных реакций ограничивает область достоверных кинетических измерений (в любом методе) начальными степенями разложения. Во многих случаях, однако, важно знать именно начальную скорость превращения. Например, при горении порохов [2, 12—14].

Экспериментальные результаты

Исследования в вакууме. Примером использования импульсной калориметрии могут служить работы по изучению в вакууме термического разложения нитроцеллюлозы (НЦ), нитроглицеринового пороха и перхлората аммония (ПА).

Для нитроцеллюлозы [2, 12] удалось впервые измерить начальную скорость тепловыделения и скорость разложения при температурах от 200 до 300°С. Это позволило путем сопоставления с совокупностью низкотемпературных данных показать, что механизм начального разложения не изменяется в интервале от 70 до 300°С и характеризуется энергией активации $E=42\pm 1$ ккал/моль. Экспериментальные значения скорости тепловыделения теплового эффекта, теплоемкости и кинетических констант E и Z дали возможность рассчитать скорость беспламенного горения, которая оказалась в хорошем согласии с измеренной.

Для нитроглицеринового пороха [2, 13, 14] доказана существенная роль испарения летучих компонентов — нитроглицерина (НГЦ) и динитротолуола (ДНТ) при нагревании. Впервые измерена теплота испарения $r=120\pm 13$ ккал/г (или в расчете на моль 26 ± 3 ккал) и скорость тепловыделения при температурах от 180 до 280°С. Как и следовало ожидать, тепловыделение может быть связано в основном с разложением НЦ. Вместе с экспериментально оцененным коэффициентом диффузии летучих в порохе полученные данные явились основой для заключения о существовании на поверхности беспламенно горящего пороха подслоя, состоящего практически из одной НЦ, а также позволили рассчитать скорость такого горения при хорошем согласии с экспериментом.

Для перхлората аммония [2, 15, 16] был впервые непосредственно измерен эндотермический эффект сублимации. Сопоставление полученной зависимости начальной скорости от температуры с аналогичными зависимостями для скорости сублимации галогенидов аммония привело к выводу о подобии механизма разложения ПА в вакууме процессу ступенчатого испарения по Фольмеру — Странскому [2, 17].

Исследования при давлении 1 ата

В последнее время на новой калориметрической установке¹ проведено изучение динитроглицеринового пороха и полиметилметакрилата (ПММ) в атмосфере CO₂ и Ag при давлении 1 ата.

¹ Наиболее существенные отличия новой установки от описанной в [1, 2]: 1) калориметрические пакеты располагаются горизонтально; 2) отсутствует третий пакет, моделирующий в «холостом» нагреве газовыделение «основного» опыта. Необходимость горизонтального положения пакетов обусловлена возникновением конвекции,

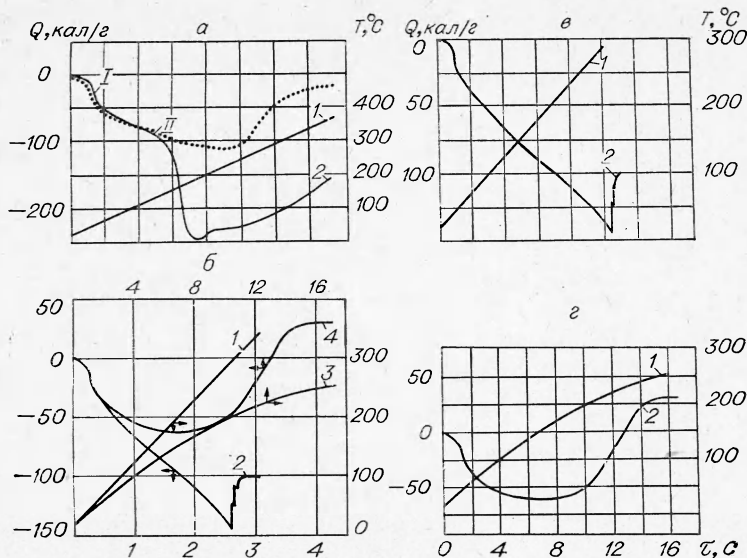


Рис. 1. Калориметрические опыты с нагреванием динитроэтилнитрата: а) со скоростью 40 град/с в вакууме (2) и при $p=1$ ата CO_2 (3) (1 — температура); б) при 1 ата CO_2 со скоростью 110 град/с (1 — температура, 2 — полезный сигнал) и 10 град/с (3 — температура, 4 — полезный сигнал).

Изучение динитроэтилнитрата представляло интерес потому, что это типичное ВВ, плавящееся при $T=55^\circ\text{C}$, кипящее при $T\approx 240^\circ\text{C}$ и обладающее малой скоростью горения [18]. На рис. 1 показана серия калориметрических кривых, полученных в режиме монотонного нагрева с различными скоростями.

Видно, что в вакууме (рис. 1, а) с динитроэтилнитратом происходят лишь эндотермические превращения: сначала плавление (начало в точке I), а затем испарение (точка II) при нагревании с той же скоростью (~ 40 град/с) в атмосфере CO_2 и давлении 1 ата (рис. 1, а) оказывается, что при температуре выше 225°C происходит выделение тепла, максимум скорости которого ($q_m\approx 60$ кал/г·с) достигается при $T\approx 270^\circ\text{C}$. (Ход кривой полезного сигнала в отрицательном направлении после завершения плавления динитроэтилнитрата обусловлен «эффектом теплоемкости»).

Увеличение скорости нагрева до ~ 110 град/с (рис. 1, б) приводит к тому, что эндотермичность испарения становится заметной при достижении температуры $\sim 235^\circ\text{C}$; при $T\approx 280^\circ\text{C}$ начинается серия вспышек, число которых зависит от величины навески.

Если уменьшить скорость нагрева до ~ 10 град/с (рис. 1, б), то экзотермическое разложение смещается в область более низких температур (начало при $T\approx 175^\circ\text{C}$, максимальная скорость тепловыделения 15 кал/г·с наблюдается при $T\approx 215\text{—}220^\circ\text{C}$).

На рис. 2 представлены результаты одного из калориметрических опытов с импульсным нагревом ($\tau_n \leq 5 \cdot 10^{-3}$ с) динитроэтилнитрата до $T\approx 235^\circ\text{C}$ (такая температура зарегистрирована в поверхностном слое горячей динитроэтилнитрата при $p=1$ ата [18]). Начальная скорость выделения тепла равна примерно 35 кал/г·с. На рис. 3 это значение сопоставлено с низкотемпературными данными [19—21], если их экстраполировать до высоких

температур, которая приводит к значительному перепаду температур по высоте пакетов в случае вертикального расположения (до 100° при нагреве до 300°C). Необходимость включения третьего, моделирующего пакета, в опытах с наполнением реакционного сосуда газом, как и ожидалось, отпала, так как изменение давления из-за газообразных продуктов реакции мало по сравнению с начальным и не приводит к появлению ложного сигнала.

температур. Здесь же приведены максимальные скорости тепловыделения, полученные в опытах с монотонными нагревами при скорости 40 и 10 град/с. Точки находятся внутри веера экстраполированных прямых, которые дают значения q (кал/г·с), различающиеся при этих температурах более, чем в 10 раз.

Несколько меньшее значение скорости тепловыделения, зарегистрированное в опытах со скоростью нагрева 40 град/с, по-видимому, связано с влиянием усиленного испарения при температурах выше 240°С (сравнить рис. 1, б и а). Тепловой эффект высокотемпературного разложения дины в к-фазе Q_k , измеренный в опытах с импульсным нагревом до $T=235^\circ\text{C}$, ~ 140 кал/г, что в 5 раз ниже теплового эффекта низкотемпературного разложения [19]. Занижение результата можно объяснить испарением и диспергированием. Аналогичное уменьшение Q_k наблюдалось ранее для НЦ и нитроглицеринового пороха в вакууме [1, 2, 12, 14] и связывалось с диспергированием.

Представляло интерес установить, будет ли проявляться испарение летучих из нитроглицеринового пороха при наличии давления и, в частности, при $p=1$ ата. О том, что испарение летучих имеет место, указывают следующие факты, полученные в калориметрических опытах в режиме монотонного нагрева пороха и НЦ (коллоксилин) в атмосфере CO_2 :

1) при скорости нагрева ~ 100 град/с и нанесении пороха на внутренние стороны пластин пакета (рис. 4, а) наблюдаются вспышки, аналогичные наблюдавшимся при изучении дины (на пленках НЦ вспышек нет);

2) вспышки не возникают при нанесении пороха на внешнюю поверхность пластин (рис. 4, б), а также при снижении скорости нагрева до 10—20 град/с (кривая 3, рис. 5). Очевидно, что испарившиеся НГЦ и ДНТ в обоих случаях успевают смешаться с холодным окружающим газом;

3) во всех опытах (см. рис. 4, 5) экзотермические эффекты и максимальные скорости тепловыделения в порохе меньше, чем в НЦ, причем отношение соответствующих величин (если исключить эффект вспышек) приблизительно равно содержанию НЦ в порохе (т. е. $\sim 57\%$);

4) при нанесении вещества на внешнюю поверхность пластин расхождение кривых полезного сигнала от пороха и НЦ увеличивается, поскольку условия для испарения летучих в этом случае более благоприятны;

5) максимальные скорости тепловыделения у этих веществ достигаются при одинаковой температуре, если скорости нагрева равны;

6) энергия активации экзотермического разложения пороха в CO_2 при $p=1$ ата и $T>210^\circ\text{C}$ ($E_1=41$ ккал/моль) практически совпадает с E_3 разложения НЦ (43 ккал/моль) и пороха ($E_2=41$ ккал/моль) в вакууме (рис. 6).

Можно думать, что уменьшение энергии активации до ~ 8 ккал/моль при $T<210^\circ\text{C}$ (CO_2 , $p=1$ ата), связано с низкотемпературными реакциями НГЦ со стабилизатором [22]. Малая величина скорости тепловыделения ($\sim 3\text{—}4$ кал/г·с) при этих температурах, по-видимому, может быть объяснена наложением эндотермического процесса испарения.

Интерес к разложению полиметилметакрилата обусловлен широким использованием его в качестве горючей связки в модельных смесях. До настоящего времени высокотемпературное разложение ПММ изучалось с помощью метода линейного пиролиза. При этом анализ результатов при максимальных температурах осложнен из-за возрастающего влияния газовой пленки при повышении температуры и трудности определения по этой причине температуры поверхности пиролизую-

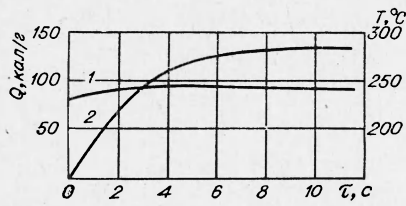


Рис. 2. Калориметрический опыт с импульсным нагревом дины в атмосфере Ar ($p=1$ ата).
1 — температура; 2 — полезный сигнал (кал/г).

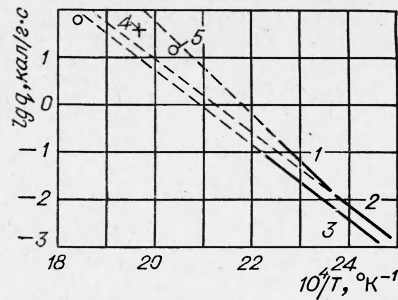


Рис. 3. Сопоставление скоростей тепловыделения в к-фазе дины с данными различных авторов.

1 — [19], 2 — [21], 3 — [20]. Наши измерения: 4 — начальная скорость тепловыделения (см. рис. 2), 5 — максимальная скорость выделения тепла (см. рис. 1).

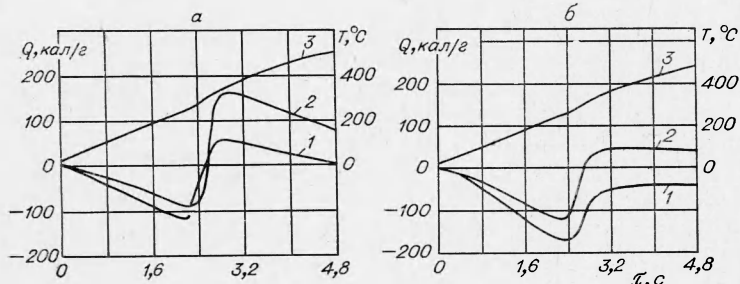


Рис. 4. Результаты калориметрических опытов с нагревом нитроглицеринового пороха (1) и коллоксиллина (2) в атмосфере CO_2 со скоростью ~ 100 град/с (3 — температура).
а) вещество — внутри; б) вещество — снаружи.

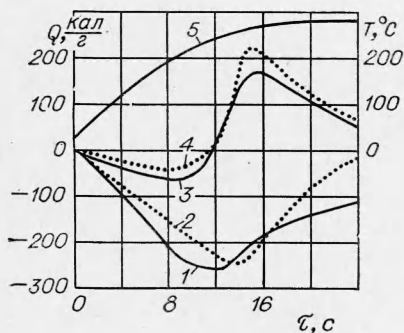


Рис. 5. Калориметрические опыты с нагревом нитроглицеринового пороха (1, 3) и коллоксиллина (2, 4) в атмосфере CO_2 со скоростью $\sim 20 \rightarrow 10$ град/с.
1, 2 — вещество — снаружи; 3, 4 — вещество — внутри; 5 — температура.

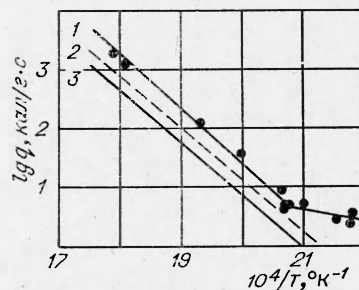


Рис. 6. Зависимости начальной скорости тепловыделения от температуры, полученные в калориметрических опытах с импульсным нагревом пороха (1, 2) и НЦ (3).
1 — $p=1$ ата; 2, 3 — $p=0,05$ мм рт. ст. [2, 14].

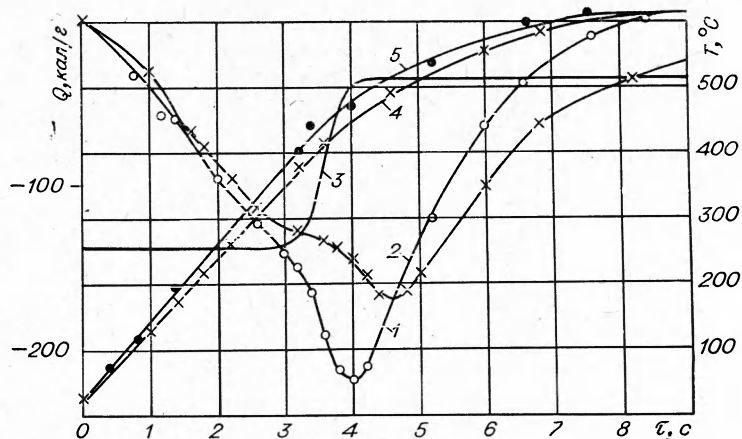


Рис. 7. Результаты опытов с монотонным нагревом ПММ в вакууме (1, 3, 5) и при $p=1$ ата CO_2 (2, 4).
1, 2 — полезный сигнал; 3 — давление (произвольные единицы); 4, 5 — температура.

мого образца. Этим можно объяснить тот факт, что, основываясь на одних и тех же экспериментальных данных [23], разные авторы рекомендуют различные значения кинетических параметров для описания разложения ПММ: $E=21$ ккал/моль, $Z=2,2 \cdot 10^7$ 1/с [24]; $E_1=27,1$ ккал/моль, $Z_1=6 \cdot 10^8$ 1/с для линейного полимера и $E_2=49$ ккал/моль, $Z_2=2 \cdot 10^{14}$ 1/с для ПММ с поперечными связями [25]. Поэтому получение сведений о высокотемпературном разложении ПММ независимым методом представлялось целесообразным. На рис. 7 представлены результаты качественных опытов, проведенных в вакууме и в CO_2 при давлении 1 ата на импульсной калориметрической установке в режиме монотонного нагрева с начальной скоростью ~ 120 и ~ 105 град/с соответственно. Видно, что в вакууме разложение начинается раньше и идет интенсивнее, чем при атмосферном давлении; начало заметного разложения наблюдается при $T \approx 380^\circ \text{C}$, а максимальная скорость поглощения тепла $q_m = -125$ кал/г·с достигается при $T \approx 440^\circ \text{C}$, в то время как в CO_2 заметное разложение начинается при $T \approx 410^\circ \text{C}$, а $q_m \approx -50$ кал/г·с при $T \approx 460^\circ \text{C}$.

Тепловой эффект разложения ПММ в вакууме равен 80—90 кал/г, что удовлетворительно согласуется со значением $Q_1=100-130$ кал/г, приведенным в [26] для теплоты деполимеризации ПММ. Как известно [1,2], в режиме монотонного нагрева значения тепловых эффектов получены приближенно в силу ряда факторов, точный учет которых затруднителен. Заметное уменьшение Q_1 (см. рис. 7, 2) при $p=1$ ата происходит из-за неучета теплотерь, возрастающих при увеличении давления. Отметим одновременность интенсивного поглощения тепла (рис. 7, 1) и резкого подъема давления (рис. 7, 3) в реакционном сосуде при проведении опыта в вакууме.

На рис. 8 представлена кинетическая кривая поглощения тепла, полученная в опыте с импульсным нагревом ПММ до $T=550^\circ \text{C}$ при $p=1$ ата CO_2 . Теплота разложения при такой температуре составляет ≈ 120 кал/г и совпадает с приведенной выше теплотой деполимеризации.

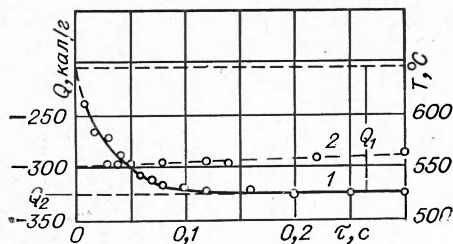


Рис. 8. Кривая поглощения тепла (1) при импульсном нагреве ПММ (2 — температура).

Полная теплота газификации $Q_2 \approx 325$ кал/г несколько ниже величины (380 кал/г), определенной с помощью блок-калориметра при температуре 485°C [27]. Начальная скорость поглощения тепла при $T=550^\circ\text{C}$, согласно рис. 8, $3500\text{--}2500$ кал/г·с. Отсюда начальная скорость разложения, в предположении, что тепловой эффект реакции 120 кал/г, равна $28\text{--}21$ 1/с.

Расчет по приведенным выше кинетическим константам, выведенным из данных по линейному пиролизу, дает при $T=550^\circ\text{C}$ $\omega=56$ 1/с; $\omega_1=37$ 1/с; $\omega_2=19$ 1/с.

Результаты работы согласуются с кинетическими параметрами, предложенными в работе [25]. Это дает основание считать их более предпочтительными по сравнению со значениями, рекомендуемыми Хаузером [24].

Поступила в редакцию
18/IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Александров, В. Г. Морозов, С. С. Хлевной. ПМТФ, 1969, 5, 149.
2. В. В. Александров. Канд. дисс. ИХКиГ СО АН СССР. Новосибирск, 1970.
3. M. J. O'Neill. Analytical Chem, 1964, 36, 3, 1238.
4. Э. Кальве. Микрокалориметрия. М., ИЛ, 1963.
5. М. Л. Богоявленская, А. А. Ковальский. ЖФХ, 1946, 20, 11, 1325.
6. А. В. Лыков. Теория теплопроводности. М., ГИТТЛ, 1952.
7. Д. А. Крицкая, А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе. Химия высоких энергий, 1968, 2, 1, 54.
8. Ю. Р. Колесов. Автореф. канд. дисс., ФИХФ АН СССР. Черноголовка, 1969.
9. О. П. Коробейничев, В. В. Болдырев, Ю. Я. Карпенко. ФГВ, 1968, 4, 1, 33.
10. О. П. Коробейничев, Ю. Я. Карпенко. Изв. АН СССР, серия хим., 1971, 7, 1557.
11. В. В. Александров, В. Г. Морозов, С. С. Хлевной. ФГВ, 1970, 5, 1, 103.
12. В. В. Александров, С. С. Хлевной. ПМТФ, 1970, 1, 158.
13. В. В. Александров, С. С. Хлевной. ФГВ, 1970, 6, 4, 438.
14. В. В. Александров, Н. С. Буфетов. ФГВ, 1971, 7, 2, 306.
15. В. В. Александров, В. М. Гладких. КнК, 1969, 10, 3, 685.
16. В. В. Александров, В. М. Гладких, С. С. Хлевной. ФГВ, 1969, 5, 4, 581.
17. В. В. Александров, Э. В. Хайретдинов. КнК, 1971, 12, 5, 1327.
18. Э. И. Максимов, Ю. М. Максимов, В. Ф. Чуков. ФГВ, 1971, 7, 2, 197.
19. Ф. И. Дубовицкий, Ю. И. Рубцов и др. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 6, 1126.
20. D. Gross, A. V. Amster. 8-th Symposium (International) on Combustion, 1962, 728.
21. А. С. Штейнберг, Б. М. Слуцкер, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4, 464.
22. А. А. Ковальский, Э. В. Конев, Б. В. Красильников. ФГВ, 1967, 3, 4, 547.
23. R. F. Chaiken, W. H. Andersen a. o. J. Chem. Phys., 1960, 32, 1, 141.
24. T. J. Houser. J. Chem. Phys., 1966, 45, 3, 1031.
25. А. С. Штейнберг, В. Б. Улыбин. ФГВ, 1969, 5, 1, 31.
26. Н. Грасси. Химия процессов деструкции полимеров. М., ИЛ, 1959, 12.
27. Б. М. Дмитриев, О. А. Кочетов и др. ФГВ, 1969, 5, 1, 26.