

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ГОРЕНИЯ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

УДК 541.64:536.468, 536.49

И. С. Решетников, А. В. Антонов, Н. А. Халтуринский*

Институт синтетических полимерных материалов РАН, 117393 Москва
*Институт химической физики РАН им. Н. Н. Семенова, 113977 Москва

Дан обзор литературы по математическому описанию горения вспучивающихся полимерных систем. Рассмотрены основные подходы к моделированию горения вспучивающихся систем.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы нашли широкое применение в промышленности и повседневной жизни. Полимеры в 5–6 раз легче металлов, на их производство и переработку требуется значительно меньше энергии. Обладая особыми, часто уникальными свойствами полимеры незаменимы во многих инженерных решениях. И наконец, изделия из пластмасс красивы и гигиеничны. Однако существенным недостатком полимеров является их высокая горючесть [1].

Одним из традиционных способов снижения горючести материалов является введение в них специальных добавок — антипиренов [2, 3]. Принципы действия систем антипиренов различны. Так, например, введение галогенсодержащих антипиренов, согласно [4], приводит к выделению в процессе горения галогеноводородов, которые «отравляют» пламя, уменьшая концентрацию активных радикалов в предпламенной зоне. Другой пример: борсодержащие антипирены (например, смесь борной кислоты и сурьмы) действуют иначе — создают непрерывное защитное покрытие [5].

Особое положение занимают так называемые вспучивающиеся системы антипиренов [6–8]. Подобные системы обладают способностью образовывать под действием внешнего теплового потока объемный карбонизированный остаток — пенококс, который защищает поверхность полимера. Первый патент на вспучивающееся огнезащитное покрытие был получен Траммом еще в 1938 г. [9], а с 1950 г. началось активное применение вспучивающихся огнезащитных покрытий в различных отраслях промышленности. В настоящее время защитные покрытия подобного типа широко применяют там, где требуется высокая эффективность огнезащиты наряду с минимальной массой самого покрытия (самолетостроение, для защиты нефтехранилищ и т. д.). В последнее время наряду с практическим существенно возрос и научный интерес к подобным системам.

Ранее предполагалось [10], что слой пенококса наряду с защитой поверхности полимера от внешнего теплового потока препятствует также диффузии топлива в зону горения. Однако в [11, 12] было показано, что пористый коксовый слой не может служить надежным препятствием для диффузии продуктов деструкции. То, что первостепенная роль в снижении горючести принадлежит именно коксовой шапке, было доказано [11] путем срав-

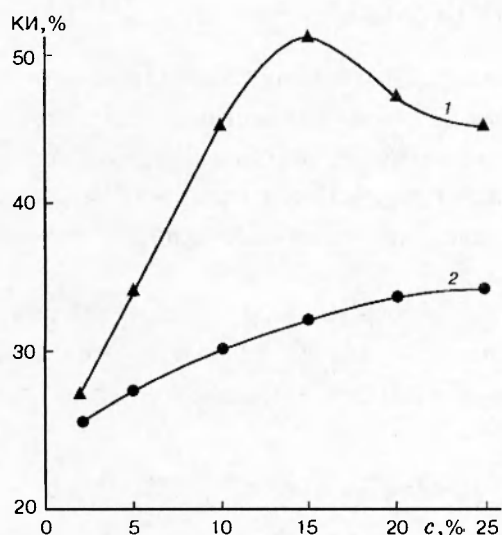


Рис. 1. Значения КИ образцов, сжигаемых обычным способом (1), и образцов, с которых в процессе горения удаляли образующую коксовую шапку (2) [11]:

с — концентрация фосфорсодержащего олигомера

нения кислородного индекса (КИ) образцов, сжигаемых обычным способом, и образцов, с которых при горении постоянно удалялся слой кокса. В первом случае значения КИ были значительно выше, чем во втором (рис. 1).

Известно, что появление на поверхности полимера карбонизированного слоя часто приводит к снижению горючести и воспламеняемости полимеров, так же как и скорости распространения пламени по его поверхности [13–15]. Ван Кревелен, изучая механизм карбонизации углей, даже установил эмпирическую взаимосвязь между кислородным индексом и коксовым остатком [16]:

$$\text{КИ} = 17,5 + 0,4 \cdot \text{КО},$$

где КО — доля неразложившегося коксового остатка при пиролизе в течение 35 мин при 850 °С без доступа воздуха (выраженная в процентах).

В случае вспучивающихся материалов ситуация гораздо сложнее, поскольку карбонизованный слой имеет пористую структуру. Предпринимались различные попытки описать горение вспучивающихся систем — от поиска эмпирических связей критерия горючести (как правило, КИ) с какой-либо характеристикой процесса горения (например, с коксовым остатком) до численного моделирования физической структуры коксовой шапки и процесса вспенивания. К настоящему времени в области математического описания горения вспучивающихся полимерных систем достигнуты существенные результаты. Однако до сих пор не существует ни единого «универсального» подхода, ни модели, удовлетворительно описывающей все особенности горения вспучивающихся систем.

Если вопросы химии процессов вспучивания неоднократно систематизировались (см., например, [6, 10]), то попытка составить обзор по математическим моделям горения авторам известна лишь одна [17]. В этой работе рассматривается узкий класс моделей вспенивания и не затрагиваются остальные аспекты процесса горения. Цель настоящей работы — провести анализ существующих математических моделей и подходов к описанию горения вспучивающихся полимерных систем. Для удобства материал разделен на части, каждая описывает конкретное направление в моделировании.

ЭМПИРИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ

Одним из наиболее распространенных способов оптимизации комбинированных систем антипиренов, к которым, в частности, относятся и вспучивающиеся системы, является метод, предложенный в [18]. Он заключается в поиске регрессивной зависимости для какого-либо определенного параметра системы (например, КИ) от содержания компонентов системы на основании экспериментальных данных; при этом зависимость обычно выбирается в виде полинома.

Пользуясь этим методом, Е. В. Гнедин [19, 20] исследовал зависимость эффективности вспучивающейся системы (смесь полифосфат аммония — пентаэритрит — меламина) от содержания ее компонентов в полимерной матрице (полипропилен). Найденная им зависимость имеет вид

$$\begin{aligned} \text{КИ} = & 124,4\alpha + 38,43\beta + 3048,07\gamma + 547,18\alpha\beta - 10520\alpha\gamma - 47830\beta\gamma + 233400\alpha\beta\gamma - \\ & - 2,35 \cdot 10^{-3} \alpha^2 \beta + 132700\beta^2 \gamma - 43740\gamma^2 \alpha + 700000\gamma^2 \beta - \\ & - 218900\alpha^2 \beta \gamma - 303400\alpha\beta^2 \gamma - 453200\alpha\beta\gamma^2, \end{aligned}$$

где α , β и γ — соответственно содержание полифосфата аммония, пентаэритрита и меламина при 30 %-м содержании вспучивающей добавки в полимерной матрице. Для зависимости КИ от кратности вспучивания n_k и коксового остатка m_k им получена аналогичная зависимость:

$$\text{КИ} = 1,6n_k + 406,3m_k + 23,49n_k m_k - 309m_k^2 n_k - 0,1n_k^2 + 0,58n_k^2 m_k - 974,49m_k^2.$$

Основное достоинство подобного подхода в том, что он позволяет находить оптимальные соотношения компонентов вспучивающейся системы. Этим методом пользовались (часто без представления в явном виде результирующего полинома) авторы работ [21–24]. Результаты расчета представляются, как правило, в виде диаграммы (двух- или трехмерной, в зависимости от числа параметров), где по осям отложены значения варьируемых

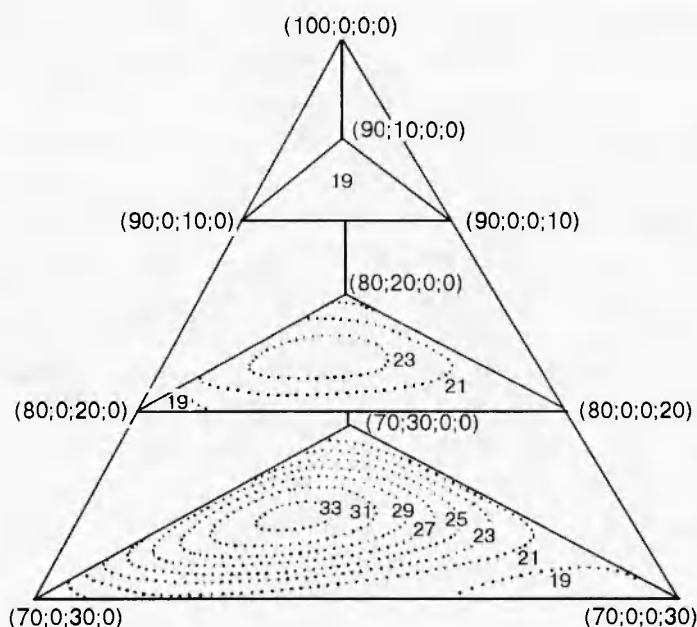


Рис. 2. Кислородный индекс (цифры около кривых) как функция состава смеси полипропилен — полифосфат аммония — пентаэритрит — меламина [23]:

цифры в скобках обозначают содержание компонентов (в процентах) в указанном порядке

параметров, а исследуемый критерий дан линиями равного значения. Пример подобной диаграммы представлен на рис. 2, где показана зависимость КИ системы на базе полипропилена со вспучивающей системой полифосфат аммония — пентаэритрит — меламина от содержания компонентов [23].

Такой подход, однако, очень трудоемкий и требует большого количества экспериментальных данных. Кроме того, не всегда удается составить регрессивную зависимость. Он может быть полезен, например, при исследовании многокомпонентных вспучивающихся систем антипиренов для поиска оптимальных соотношений компонентов, когда другие методы становятся практически неприменимыми.

СТАЦИОНАРНОЕ ГОРЕНИЕ

Одним из основных параметров, характеризующих стационарное горение полимеров, является массовая скорость горения [1]. Выражение для массовой скорости горения U_m , полученное из уравнения теплового баланса, в предположении, что все тепло, поглощенное полимером из пламени, расходуется на его нагревание, деструкцию и газификацию, может быть записано в виде

$$U_m = \frac{Q_{fl}}{c_p(T_s - T_0) + Q_l},$$

где Q_{fl} — плотность теплового потока от пламени; c_p — эффективная теплоемкость полимера в диапазоне значений от температуры поверхности T_s до начальной температуры T_0 ; Q_l — тепло, затрачиваемое на газификацию полимера.

В случае карбонизирующихся полимеров процесс горения можно разделить на несколько стадий: нагревание до температуры разложения, пиролиз, зажигание и образование кокса на поверхности полимера. После образования кокса скорость горения падает и либо полимер затухает, либо скорость горения стабилизируется, что происходит в случае, когда скорость образования кокса равна скорости его гетерогенного горения и (или) абляции. В последнем случае выражение для массовой скорости стационарного горения можно записать в виде [25, 26]

$$U_m = \frac{\alpha(T_{пл} - T_{s1}) + \sigma \epsilon T_{пл}^4 - \sigma \epsilon_{s1} T_{s1}^4}{K[c_k(T_{s1} - T_{s2}) + q_{газ}] + c_p(T_{s2} - T_0) + q_{превр} + \Gamma[c_r(T_{s1} - T_{s2})]},$$

где α — коэффициент теплопередачи; $T_{пл}$ — температура пламени; T_{s1} , T_{s2} — температура поверхности кокса и полимера соответственно; c_k , c_p и c_r — средние теплоемкости кокса, полимера и газа соответственно; T_0 — начальная температура; σ — постоянная Стефана — Больцмана; ϵ , ϵ_{s1} — степени черноты пламени и поверхности кокса соответственно; K , Γ — доля полимера, превратившегося в кокс, и доля газообразных продуктов, образующихся при горении ($K + \Gamma = 1$); $q_{газ}$, $q_{превр}$ — тепло химических реакций газификации кокса и реакций превращения полимера. Однако практическая ценность приведенной формулы сомнительна из-за большого количества параметров, которые могут быть получены только экспериментально и, более того, могут изменяться в процессе горения.

Отметим, что в описанном режиме стационарного горения высота коксовой шапки будет оставаться фактически неизменной. К. М. Гибов [27] предположил, что в этом случае скорость деструкции будет определяться только скоростью диффузии продуктов деструкции полимера сквозь пористый коксовый слой, и записал выражение для массовой скорости

пиролиза в виде

$$U_m = \frac{\lambda}{(\delta - x)c_p} \ln \frac{T_{s2} - T_{s1}}{T - T_{s1}},$$

где λ — эффективная теплопроводность кокса, δ — толщина коксового слоя, x — высота подъема жидких продуктов в коксе, T — температура газификации жидких продуктов деструкции.

Более детально теоретическое и экспериментальное исследование влияния пористого карбонизованного слоя на горючесть было проведено в работах [12, 27–29]. В частности, при исследовании прохождения жидкостей (ацетон, этанол, бензол) через пористый материал (пиролизованная при 500 °С в течение 10 мин фенолформальдегидная смола и полифенилендималеимид) толщиной 1–3 мм показано [12], что скорость движения жидкости вследствие капиллярных сил, описываемая уравнением Дарси, выше, чем скорость выгорания материала при свободном горении и, как следствие, скорость горения не изменяется с изменением высоты пористого слоя. Для таких материалов скорость горения будет определяться скоростью горения матрицы. Выражение Дарси для скорости движения жидкости сквозь пористую среду имеет вид [30]

$$V = \frac{KS}{\eta L} \frac{2\sigma}{R} - \rho g L \cos \Theta,$$

где V — объемная скорость движения жидкости; K — константа Дарси; L , S — толщина и площадь материала соответственно; η , ρ , σ — вязкость, плотность и поверхностное натяжение жидкости соответственно; g — ускорение свободного падения; R — радиус пор материала; Θ — угол наклона образца.

Для материалов с высокой вязкостью расплава, когда лимитирующей стадией является скорость фильтрации продуктов, выражение для скорости пиролиза в работе [29] записано в виде

$$U_m = U_k k + (1 - k) \frac{K}{L} \left(\frac{\rho_g}{\eta_g} \Delta p + \frac{\rho_l}{\eta_l} \frac{2\sigma}{R} \right),$$

где U_k — массовая скорость газификации кокса; Δp — разность давлений над и под коксовым слоем; k — доля полимера, превратившегося в кокс; индексы g и l соответствуют газообразным и жидким продуктам деструкции соответственно. При рассмотрении, в част-

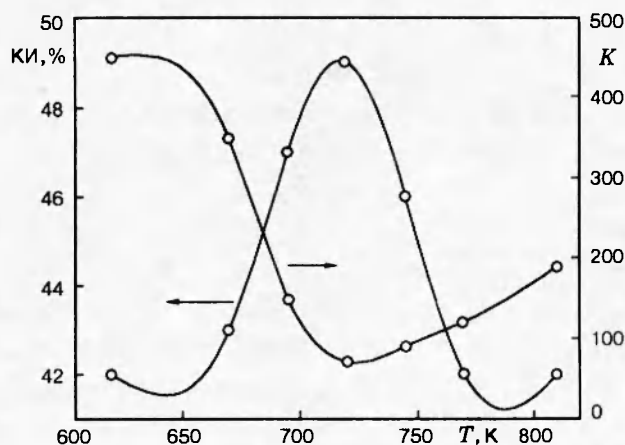


Рис. 3. Горючесть образцов эпоксидной композиции, покрытых слоем кокса толщиной 1 мм с различной проницаемостью [29]:

температура соответствует условиям получения пенококса из вспучиваемой композиции

ности, горения эпоксидных композиций, было показано [29], что кислородный индекс четко коррелирует с проницаемостью кокса (в качестве критерия проницаемости была выбрана величина константы Дарси K , рассчитанная из экспериментальных данных) (рис. 3).

Приведенные выше выражения могут оказаться полезными при анализе конкретных задач и качественных зависимостей, однако они не описывают динамики вспенивания и не оперируют параметрами, характеризующими конкретную систему. В то же время, эти соотношения могут быть использованы для описания процессов фильтрации продуктов деструкции полимера сквозь сформированную пористую структуру при создании математических моделей горения.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Описание горения вспучивающихся систем в рамках теплофизического подхода является одним из наиболее разработанных. Теплофизическая (иногда ее называют термодинамическая) модель строится на базе нестационарного уравнения теплопроводности [31]

$$c_p(T)\rho(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y}\lambda(T)\frac{\partial T}{\partial y},$$

где y — координата вспенивания, λ — коэффициент теплопроводности. Для учета реакций газификации и коксообразования вводятся соответствующие добавочные члены.

Впервые подобный подход был использован Кларком, Каглиостро и др. [32, 33]. Использованное ими уравнение имело вид

$$\rho_s c_{ps} \frac{\partial T}{\partial t} \Big|_y = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{k}{E_f} \frac{\partial T}{\partial y} \right) \Big|_t - \bar{h} \frac{\partial \rho}{\partial t} \Big|_y + \frac{\dot{m}}{A} \frac{\partial h_g}{\partial y} \Big|_t + i_g \frac{\partial \rho}{\partial t} \Big|_y,$$

где $\bar{h} = (\rho_p h_p - \rho_c h_c) / (\rho_p - \rho_c)$, ρ_p , ρ_c — плотности полимера и кокса соответственно, h_p , h_c — энтальпия полимера и кокса; $\dot{m} = \int_y^{y_b} A \frac{\partial \rho}{\partial t} \Big|_y dy$ — скорость разложения; y — координата вспенивания; y_b — расстояние от поверхности до непродеструктировавшего материала; ρ_s , c_{ps} — плотность и теплоемкость твердой фазы; E_f — коэффициент вспенивания; A — площадь поперечного сечения; k , k/E_f — теплопроводность твердой фазы и пористого слоя соответственно; h_g — температуропроводность газообразных продуктов. Второй, третий и четвертый члены в правой части уравнения описывают соответственно тепло, выделяющееся в результате химических реакций, тепло, поглощающееся при выделении газообразных продуктов деструкции, и тепло, поглощающееся при их нагревании. Для коэффициента вспенивания E_f использовалось эмпирическое выражение

$$E_f(y, t) = E_{f,\max} - (E_{f,\max} - 1) \left[\frac{\rho_B(y, t) - \rho_{rB}}{\rho_{0B} - \rho_{rB}} \right]^n,$$

где $E_{f,\max}$ — максимальная кратность вспенивания, полученная экспериментально; ρ_{0B} , ρ_{rB} , $\rho_B(y, t)$ — соответственно начальная, конечная и текущая плотности вспенивающего агента В. Модельная система предполагалась состоящей из компонентов А, В и С. Кинетические параметры рассчитывались по данным термогравиметрического анализа из выражения

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} \Big|_y = -B_i e^{-E_{a_i}/RT} \rho_{0i} \left(\frac{\rho_i - \rho_{ri}}{\rho_{0i}} \right), \quad i = A, B, C,$$

где ρ_{0i} — начальная, а ρ_{ri} — конечная плотность i -го компонента. Потеря массы всей системы рассчитывалась как сумма потерь масс отдельных компонентов.

Исследуя влияние вспенивания и характеристик материала на температуру тыльной стороны образца при одностороннем нагревании при использовании модельных параметров, полученных экспериментально, авторы показали, что предсказанные теоретически данные совпадают с экспериментальными с точностью порядка 20 %. Было отмечено, что основная причина расхождения связана с невозможностью точно определить характеристики образца, поскольку, например, теплопроводность кокса при последовательных измерениях в одинаковых условиях колебалась в диапазоне $\pm 100\%$. Обсуждался также вопрос о корректности кинетической модели для компонента В и самого подхода к описанию вспенивания.

В дальнейшем Андерсон и Уотерс [34, 35] рассмотрели некоторые вариации предложенной Кларком модели, включив в рассмотрение скорость каждой конкретной точки — нулевая для исходного материала, постоянная для точки кокса, функция коэффициента вспенивания E_f и скорости потери массы dm/dt для зоны пиролиза:

$$v(x, t) = \frac{dy}{dt} = - \int_0^x \frac{n}{m_0 - m} [E_f(m) - 1] \frac{dm}{dt} dt,$$

где x — исходная координата, m_0 — начальная масса. Для учета потери тепла с поверхности кокса посредством излучения граничные условия были записаны в соответствующем виде:

$$k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=x_B} = H(T_f - T_s) + \varepsilon_s (\varepsilon_f \sigma T_f^4 - \sigma T_s^4),$$

где H — коэффициент конвективного теплообмена, ε_f и ε_s — степени черноты поверхности и пламени соответственно. В исходную систему уравнений было добавлено уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial v}{\partial y} = -\dot{\Gamma}_g,$$

где $\dot{\Gamma}_g$ — скорость газификации. Кроме того, для учета влияния подложки были введены граничные условия на подложке: все поступающее тепло идет на ее нагревание. Температуру поверхности оценивали исходя из выражения для нагревания полубесконечного пространства постоянным тепловым потоком q :

$$\bar{T}_{surf} = \bar{T}_0 + \frac{2q\sqrt{\alpha t/\pi}}{k},$$

где \bar{T}_0 — исходная температура, α и k — температуро- и теплопроводность материала покрытия соответственно. Функция потери массы системы была записана в форме суммы косинусов:

$$\frac{d(m/m_0)}{dT} = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{30} a_n \cos \left(\frac{n\pi T}{T_{max}} \right),$$

где T_{max} — граница интересующего температурного интервала, а коэффициенты Фурье a_n рассчитывали из экспериментальных данных. Число членов в правой части уравнения подбиралось так, чтобы достичь удовлетворительного согласования с экспериментом. Для

модельных параметров (образец $7,6 \times 7,6 \times 0,08$ см покрыт вспучивающимся покрытием толщиной $0,097$ см) при тепловом потоке $2,68$ кал/см² показано, что расчетные и экспериментальные величины температуры на подложке при $E_{f \max} = 4,5$ и $n < 1$ хорошо согласуются между собой.

Букмастер и др. [36] существенно упростили модель, основываясь на том экспериментальном факте, что вспенивание происходит в очень узком, по сравнению с исходной толщиной покрытия, слое. Считая температуру этого слоя фиксированной, они свели задачу к движению слоя пиролиза сквозь материал. Для скорости газификации \dot{g} было предложено использовать выражение

$$\dot{g} = \rho D e^{-\Theta/T} (m - m_f)^\alpha, \quad \alpha > 0,$$

где ρ — плотность материала, D — коэффициент. Условие, что вспенивание происходит в узком слое, математически записывалось через новую координату ξ , вводимую как $x = h + \delta \xi$, где малая величина $\delta \rightarrow 0$ характеризует толщину зоны пиролиза, а $h = h(t)$ — ее положение. Далее уравнения непрерывности и теплопроводности были переписаны в терминах независимых переменных ξ и t . В частности, было показано, что мгновенная скорость точки за фронтом вспенивания определяется как

$$u_f(t) = \dot{h} \left[1 - \frac{\rho_i m_f}{\rho_f m_i} \right],$$

где индексы i и f относятся к начальному и конечному (после вспенивания) состоянию соответственно.

После введения безразмерных переменных задача сводится к стефановской. В таком приближении система уравнений без труда решается численными методами. Однако в представленной модели не учитывались химические реакции, происходящие при вспенивании. Модель правильно описывала качественные эффекты, происходящие при вспенивании, в частности движение зоны пиролиза сквозь материал. Сравнение теоретических результатов, полученных при расчетах с описанными упрощениями, с экспериментальными результатами проведено в работе [37].

Аналогичный подход использовал К. М. Гибов [27, 38–40]. Граничное условие на поверхности кокса задавалось как

$$\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} = \alpha(T_s - T_f) + \varepsilon \sigma T_s^4,$$

где λ — коэффициент теплопроводности, T_f — температура пламени, T_s — температура поверхности. Коэффициент теплопроводности пористого слоя задавался выражением $\lambda = \lambda_1 \psi + \lambda_0(1 - \psi)$, где ψ — пористость, а плотность — фиксированной функцией $\rho = \rho(\xi, V)$, где ξ — начальная координата, V — функция роста покрытия. Уравнение решали численным методом с использованием ЭВМ. Анализ полученных результатов показал, что эффективность вспучивающегося покрытия существенно зависит от высоты коксовой шапки и ее теплопроводности.

Переходя позже от лагранжевых координат к эйлеровым, которые связаны соотношением

$$x(\xi, t) = \xi + \int_0^t u(\xi, \Theta) d\Theta,$$

где x — эйлерова, а ξ — лагранжева координата, u — линейная скорость движения точки материала, авторы [41–43] рассмотрели выражение для коэффициента вспенивания $E(\xi, t)$:

$$E(\xi, t) = \frac{\partial x}{\partial \xi} = \exp \left(\int_0^t \frac{\partial v(x(\xi, \Theta), \Theta)}{\partial x} d\Theta \right),$$

где $v(x, t) = dx/dt$. Алгоритм вычисления $E(\xi, t)$ основывается на предположении, что выделяемый газ образует пену только в определенном диапазоне реологических характеристик материала, когда его динамическая вязкость лежит в диапазоне $[\eta_m, \infty)$ [41, 42]. Для точки покрытия это даст соответствующий временной интервал $[t_{\min}(\xi), t_{\max}(\xi)]$, в котором и происходит вспенивание. Полученное дифференциальное уравнение для E имеет вид

$$E(c_g \rho_g \omega_g + c_p \rho_p \omega_p) \frac{\partial T}{\partial t} + c_g \rho_g v_g \frac{\partial T}{\partial \xi} + \rho_0 \sum_{i=1}^N \Delta H_i w_i \frac{df_i(\tau_i)}{dt} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\frac{\lambda}{E} \frac{\partial T}{\partial \xi} \right],$$

где ΔH_i — тепловой эффект реакции разложения, w_i — массовая доля, df/dt — функция потери массы i -го компонента, а теплопроводность λ определяется выражением

$$\lambda = \frac{\lambda_p \lambda_g}{\omega_p \lambda_p + \omega_g \lambda_g} - \frac{\lambda_p \lambda_g E}{(E - 1 + q) \lambda_p + (1 - q) \lambda_g},$$

где λ_g, λ_p — теплопроводности газа и полимера соответственно; ω_g, ω_p — их объемные доли. Граничные условия для решения приведенного уравнения записаны в виде

$$\begin{aligned} \frac{\lambda}{E} \frac{\partial T}{\partial \xi} \Big|_{\xi=L} &= \alpha_f (T_f - T \Big|_{\xi=L}) + \varepsilon_f \sigma T_f^4 - \varepsilon_s \sigma T_{\xi=L}^4, \\ \frac{\lambda}{E} \frac{\partial T}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} &= c_m \rho_m H_m \frac{dT}{dt} \Big|_{\xi=0} + \alpha_b (T_{\xi=0} - T_0). \end{aligned}$$

Решение приведенного дифференциального уравнения с начальными условиями при $t = 0, T = T_0, \rho = \rho_0$ дает полную динамику процесса образования вспененного слоя.

Теоретическое исследование процессов вспенивания на основе экспериментальных данных было проведено Г. Н. Исаковым, В. Г. Зверевым и др. [44–50]. Так, в работе [49] в качестве базового рассматривается уравнение, полностью аналогичное использованному Андерсоном [35]. Скорость движения точки материала v рассчитывалась из экспериментальных данных по изменению высоты коксовой шапки (Δh) в зависимости от времени при различных значениях температуры:

$$v(y, t) = \frac{d}{dt} \int_{y_0}^y \frac{\Delta h}{h_0}(T) dy, \quad y_w(t) = \int_{y_0}^{y_m} \frac{\Delta h}{h_0}(T) dy.$$

Сравнивая результаты, полученные расчетным и экспериментальным способами для образца толщиной 4,5 мм при чисто конвективном нагреве внешним потоком 177 Вт/м² в предположении малости величины $\Delta h/h_0$ (рис. 4), авторы показали, что экспериментальные и расчетные данные удовлетворительно согласуются не только по интегральной величине — текущей толщине $y_m(t)$, но и по локальным характеристикам прогрева — температурам во внутренних точках. В [50] аналогичное уравнение рассмотрено в цилиндрических координатах.

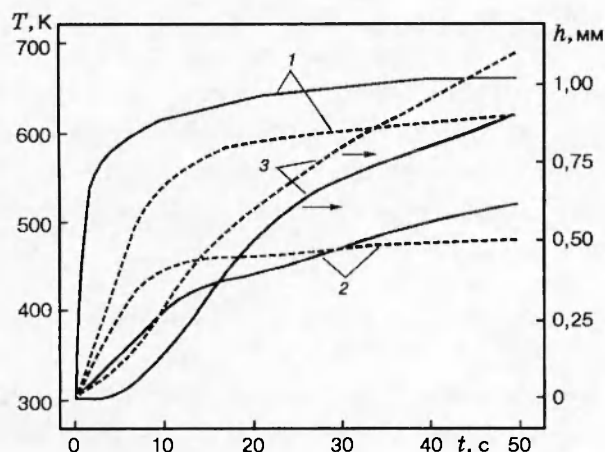


Рис. 4. Экспериментальные (сплошные линии) и расчетные (штриховые) данные изменения температуры поверхности (1) и внутренней точки образца $y/y_0 = 0,92$ (2) [49]:

3 — текущая толщина коксовой шапки, h — толщина кокса

Некоторые аспекты горения вспучивающихся композиций рассмотрены также О. Шленским [51], А. М. Липановым и И. И. Кодоловым [52–54] и др. О. Шленский, например, использовал подход, сходный с предложенным Букмастером [36]. Вспенивающаяся композиция описывалась при помощи функции Хевисайда $\Theta(h - x)$, где h — высота композиции, а x — координата точки. Напомним, что функция $\Theta(x)$ определяется как

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases}$$

Подведем итог сказанному. Теплофизическая модель вспенивания правильно описывает основные качественные, а иногда и количественные аспекты вспенивания. Однако главным недостатком подобного подхода является использование большого количества эмпирических и экспериментальных величин. Другой источник ошибок — подход к описанию теплопереноса в пористых системах с точки зрения эффективного коэффициента теплопроводности, поскольку при этом не учитывается перенос тепла излучением внутри коксовой шапки. Кроме того, модель не оперирует реологическими характеристиками расплава и, как следствие, не может предсказать структуру коксовой шапки.

ФИЗИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Среди всех моделей, описывающих горение вспучивающихся композиций, существует особый класс — модели, которые описывают формирование физической структуры вспененного коксового слоя и процессы, происходящие в подобных системах. Некоторые близкие подходы уже рассмотрены в главе о стационарном горении при обсуждении вопроса о влиянии пористого коксового слоя на горючесть. Несмотря на то, что пористость и другие характеристики пеноматериалов существенно влияют на их теплоизоляционные характеристики [55–57] и, как отмечают практически все авторы, исследующие вспучивающиеся системы, значительно влияние структуры карбонизованного слоя, существует лишь очень небольшое число работ, посвященных исследованию физической структуры пенококсов, образующихся при горении, — это работы Е. В. Гнедина [58–60] и др. [61]. Прежде чем говорить о формировании пористого коксового слоя, отметим, что кинетика формирования пористой структуры пенополимеров изучена достаточно подробно [62], однако во вспучивающихся системах этот процесс имеет свои особенности.

Первая попытка описать формирование пористой структуры была предпринята К. М. Гибовым [63, 64]. Он предположил, что скорость роста пены определяется скоростью выделения газообразных продуктов и скоростью их улетучивания, а также движением пузырьков под действием архимедовой силы. При этом он считал, что удаление газообразных продуктов происходит за счет проницаемости и фильтрации газов через полимер, а объемная скорость газовыделения определяется реакцией первого порядка. В результате он получил следующее выражение для скорости изменения объема W :

$$W = \frac{RT}{M} \left[k[G]e^{-E_a/RT} / \left(p_0 + \left(E\varepsilon + \eta_p \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \right)_T \right) + \frac{KS}{\eta_g L} \left(1 - \frac{p_i}{p_0} \right) \right] + V_{\text{кф}},$$

где k — константа скорости реакции, $[G]$ — концентрация газообразователя, M — молекулярная масса газа, E_a — энергия активации, p_0 — внешнее давление, p — давление внутри пузырька, E — модуль упругости, ε — отклонение размеров пузырька от равновесного, L — толщина слоя, $V_{\text{кф}}$ — скорость изменения объема конденсированной фазы. Приведенное выражение справедливо, когда давление в пузырьке не превышает критического и не происходит разрушения. К сожалению, физический источник ряда величин, входящих в приведенное выражение, неясен, поэтому приведенное выражение носит скорее теоретический, чем практический характер. Кроме того, выражение не позволяет предсказать такие структурные параметры пенококса, как средний диаметр пор, их распределение по глубине и т. п. Попытка смоделировать формирование именно пористой структуры была предпринята Бутлер, Кашиваги и др. [65–68]. В разработанной ими модели происходят рост и миграция в расплаве газовых пузырьков, причем зародыши пузыреобразования предполагаются изначально присутствующими в расплаве. Рост пузырька в предложенной модели определяется выражением

$$\frac{dR}{dt} = DS' \left(\frac{p_0}{p_c} - 1 \right) \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right],$$

где R — радиус пузырька; t — время роста; D — коэффициент диффузии; S' — коэффициент растворимости газа; p_0 — исходное давление, а p_c — критическое давление, при котором происходит образование пузырька. Если в процессе роста два пузырька перекрывались достаточно сильно, они объединялись в один. После образования пузырек одновременно с ростом начинает мигрировать в расплаве из-за температурного градиента и градиента вязкости со скоростью

$$U = -\frac{4}{9} R \dot{R} \frac{\partial \ln \mu}{\partial T} G,$$

где G — температурный градиент, μ — вязкость расплава. Вязкость предполагалась зависящей от температуры согласно уравнению Вильямса — Ленделла — Ферри [69].

Теплоперенос внутри расплава с пузырьками рассчитывался исходя из одномерного уравнения теплопроводности при наличии внешнего теплового потока. Тепловое поле складывалось из решения стационарного уравнения теплопроводности для чистого расплава и из малой поправки — тепловых полей отдельных пузырьков, рассчитанных для конкретных условий. В первом приближении выражение для поправки имеет вид

$$T = \frac{GR^3 z}{2r^3} + \frac{qR^2}{\lambda r},$$

где λ — теплопроводность расплава, r — радиальная координата.

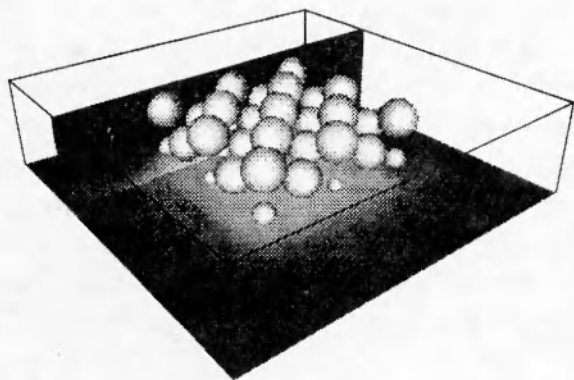


Рис. 5. Сформированная пористая структура и эффект экранирования газовыми пузырьками теплового потока при вспучивании [68]:

темные области соответствуют более высокой температуре

Рассчитывая численно рост 10^4 пузырьков в материале (размер образца 10×10 см и толщина 1 см) при воздействии на поверхность потока тепловой энергии от внешнего источника 4 Вт/см^2 в предположении, что зародыши пузыреобразования случайно распределены в объеме, авторы получили сформированную пористую структуру и показали, что температура за сформированными пузырьками ниже, чем в зонах, не экранированных пузырьками (рис. 5). На наш взгляд, в рассматриваемой модели совершенно не обосновано использование уравнения Вильямса — Ленделла — Ферри для температурной зависимости вязкости, поскольку известно, что для коксообразующих полимеров эта зависимость носит более сложный характер [70]. Модель роста газового пузырька заимствована из теории формирования пенополимеров [62], однако при горении скорости изменения температур гораздо выше и условия, для которых получены выражения, недостижимы. Тем не менее эта модель и примененный подход наиболее перспективны и, скорее всего, в последнее время будут активно развиваться.

Исследование процессов, происходящих в пористой коксовой шапке, является также одним из этапов на пути развития физической модели вспенивания. Поскольку теплозащитные свойства вспучивающихся материалов коррелируют с теплозащитными свойствами образующихся пенококсов [71], моделирование явлений теплопереноса в пористых системах при высокой температуре необходимо для оценки эффективности теплозащиты вспучивающихся материалов. Не останавливаясь на работах, в которых теплоперенос в пенококсах рассматривался с точки зрения эффективного коэффициента теплопроводности, рассчитываемого как для теплоизоляционного материала с большим содержанием воздуха, рассмотрим далее некоторые работы, посвященные моделированию теплопереноса в пористых средах.

Андерсон [72] для описания теплопереноса представил пористую структуру кокса в виде чередующихся слоев материала кокса и воздушных прослоек. Сравнивая результаты с экспериментальными данными, он пришел к выводу, что причиной низкой теплопроводности пенококсов является именно «воздух», заключенный внутри коксовой шапки.

Интересную практическую задачу по защите технологических отверстий в строительных конструкциях (например, отверстия между этажами для прокладки труб или кабелей) при помощи вспучивающихся заглушек попытались смоделировать Персон и Барнетт [73]. Для исследования теплопереноса они разработали простую трехмерную модель. Рассматривалась горизонтальная бетонная стена с отверстием, в котором располагалась теплопроводящая труба. Снизу находился источник тепла (печка). Сверху отверстие закрывалось вспучивающейся заглушкой. Внутреннее пространство делилось на ряд прямо-

угольных параллелепипедов — контрольных объемов, каждый из которых предполагался либо пустым, либо заполненным пенококсом. По мере роста заполнялось все большее число контрольных объемов. Решая при помощи конечно-разностной схемы уравнение теплопереноса, учитывающее излучение, конвекцию и теплоперенос через бетон и материал трубы, авторы предсказали температуру для различных точек покрытия, а также вдоль трубы и стен. Сравнение теоретических и экспериментальных данных показало, что наблюдается их качественное и грубое количественное соответствие. Обсуждены некоторые ограничения модели из-за подхода с позиции метода контрольного объема, упрощенного подхода к вспениванию и трудностей получения точных теплофизических характеристик образующегося вспененного коксового слоя.

Авторы [74, 75] для моделирования теплопереноса в пористых системах с большим содержанием воздуха (до 99%), к которым относятся и пенококсы, предложили простую одномерную модельную схему, основывающуюся на особенностях физического строения пенококсов. В предлагаемой ими модели кокс представлен слоистой структурой и тепловой поток на каждый слой складывается из радиационного потока от верхнего и нижнего слоев и из кондуктивного — от верхнего, более нагретого слоя. Теплопотери слоя — через излучение и кондуктивный поток на нижележащий слой. Для нижнего слоя в выражение для теплопотерь введен член $\gamma(T - T_0)$, где γ — коэффициент теплоотвода по подложке. Сравнивая расчетные и экспериментальные данные, авторы показали приемлемость предлагаемого подхода для моделирования теплопереноса и провели качественную оценку влияния структурных параметров коксовой шапки (средний диаметр пор, высота) на ее теплозащитные свойства. В частности, было предложено выражение, связывающее температуру T_b на тыльной стороне образца и структурные параметры пенококсов — высоту коксовой шапки h и средний диаметр пор d [75]:

$$T_b = T_0^* - \frac{Q}{\lambda_{eff}^*} h + h_r d,$$

где λ_{eff}^* — константа, имеющая размерность теплопроводности; h_r — коэффициент теплопередачи излучением; Q — внешний тепловой поток. В [76] представлена более сложная трехмерная модель теплопереноса в пористых средах. Представленные качественные результаты аналогичны предсказанным в одномерной модели.

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Кинетический подход к описанию вспучивающихся систем использовали Бурбигот, Ле Брас и др. [77–80]. При этом они пользовались методом инвариантных кинетических параметров [81]. Суть метода заключается в определении инвариантных физико-химических параметров (энергии активации и предэкспоненты) из данных гравиметрического анализа. Инвариантность заключается в том, что найденные параметры не зависят от условий эксперимента (скорости нагревания) и вида кинетической функции разложения. В качестве основы в рассматриваемом методе используются 18 определенных кинетических функций $f_i(\alpha)$, разделенных на группы, соответствующие определенным кинетическим моделям — диффузии, реакциям на границе раздела фаз и т. д., а также различные скорости нагрева β_v . Единственное предположение состоит в том, что скорость разложения $d\alpha/dt$ (α —

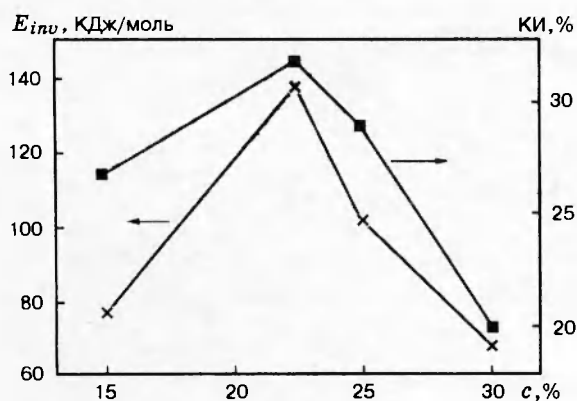


Рис. 6. Связь между инвариантными кинетическими параметрами и кислородным индексом полипропилена со вспенивающей добавкой [77]:
 c — концентрация полифосфата аммония

степень потери массы) определяется согласно выражению

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha).$$

Здесь $f(\alpha) = \sum_{i=1}^{18} P_i f_i(\alpha)$, где P_i — вероятность i -й функции. 18 значений соответствующих энергий активации E_{jv} и предэкспоненциальных факторов A_{jv} определяются методом Коатса и Редферна [82] из выражения

$$\log\left(\frac{g_j(\alpha_{iv})}{T_{iv}^2}\right) = \log\left(\frac{A_{jv}R}{\beta_v E_{jv}}\right) - \frac{E_{jv}}{2,3RT_{iv}},$$

где

$$g_j(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f_j(\alpha)}.$$

Применение метода построено на исследовании «компенсационного эффекта». На графике отмечаются точки $(\log A_j, E_j)$ для всех 18 функций. Компенсационный эффект наблюдается, если все построенные точки лежат на одной прямой $\log A_{jv} = B_v + l_v E_{jv}$. Как было показано в [83], эти величины связаны с инвариантными параметрами, $B_v = \log(k_v)$ и $l_v = 1/2,3RT_v$, где k — инвариантная константа скорости при температуре T_v . Построением семейства прямых при различных скоростях нагревания находят их центр и соответствующие ему величины A_{inv} и E_{inv} .

Рассматривая систему на основе полипропилена со вспенивающей системой «полифосфат аммония — пентаэритрит» Бурбигот и др. показали, что для различного содержания вспенивающей системы в матрице наблюдается линейная зависимость между кислородным индексом и инвариантной энергией активации [80]. Сходная зависимость наблюдается для случая, когда варьируется содержание пентаэритрита при фиксированном содержании вспенивающей системы 30% [77] (рис. 6).

Кинетический подход может оказаться полезным для поиска оптимальных соотношений компонентов для получения синергитического эффекта, поскольку оптимальной концентрации соответствует максимум инвариантной энергии активации. Однако надо признать, что для этого существуют и более простые способы. Другое, на наш взгляд, более существенное применение метода инвариантных кинетических параметров состоит в исследовании механизма разложения системы. Рассчитывая вероятностные факторы P_i в выражении для $f(\alpha)$, можно оценить вклад каждого конкретного механизма, как и было

сделано в [79]. Таким образом, кинетический подход может быть полезен как составная часть, описывающая химический процесс вспенивания, но не может служить основой для модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на обилие методов и результатов создание законченной модели горения вспучивающихся полимерных систем остается проблемой, ждущей своего решения. Развитие химии и технологии огнезащитных материалов дошло до такого уровня, что сегодня создание новых материалов уже невозможно лишь на основе экспериментальных данных без привлечения численных методов. Проведенными исследованиями создан хороший задел для создания подходов, позволяющих прогнозировать и моделировать поведение вспучивающихся огнезащитных покрытий в условиях пожара. Можно с уверенностью утверждать, что в ближайшее время появится целый ряд результатов как в развитие уже существующих подходов, так, возможно, и для разработки новых. Наиболее активно, по всей видимости, будет развиваться область физического моделирования, возможно, с привлечением некоторых кинетических подходов для описания процессов газовыделения и коксообразования.

Обращает на себя внимание и тот факт, что авторы статей, посвященных исследованию вспучивающихся систем, все чаще уделяют внимание не только химии процессов вспенивания, но и структуре образующегося коксового слоя, например его строению [84], влиянию структурных особенностей материала, структуры поверхности и матрицы на процессы вспенивания [85, 86] и др.

Кроме того, существует еще целый ряд аспектов, имеющих непосредственное отношение к описанию горения вспучивающихся полимерных систем, которые почему-то полностью обойдены вниманием. Прежде всего, это касается реологии и поверхностных свойств полимерного расплава, поскольку без надежных данных по свойствам расплава практически невозможно создать модель, дающую аккуратные результаты. Авторам известна лишь одна работа, посвященная исследованию температурной зависимости вязкости расплавов коксующихся полимеров [70], хотя вопросы изменения вязкости при образовании и превращениях полимеров изучены достаточно подробно [87]. То же относится и к поверхностному натяжению. Данные для чистых полимеров, а также теоретические подходы к расчету поверхностного натяжения полимерных расплавов неоднократно обсуждались [88, 89]. Однако в этих работах ничего не говорится о том, как ведет себя поверхностное натяжение полимерного расплава при разложении.

Еще один аспект, который до сих пор не был затронут, — механическая прочность пенококсов, хотя с точки зрения применения вспучивающихся систем в качестве защитных покрытий этот вопрос далеко не последний. Модель горения вспучивающихся полимерных систем должна позволять прогнозировать прочность пенококсов, образующихся при горении.

Подводя резюме, повторим, что область моделирования горения вспучивающихся систем сегодня активно развивается. Созданный хороший теоретический и экспериментальный задел позволяет надеяться, что скоро появится ряд целостных моделей, которые с достаточной степенью достоверности будут предсказывать поведение вспучивающихся огнезащитных материалов в условиях пожара.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981.
2. Решетников И. С., Халтуринский Н. А. Исторические и экономические аспекты применения антипиренов // XXXIX Юбилейная науч. конф. МФТИ «Современные проблемы фундаментальной и прикладной физики и математики». М., 1996. С. 89.
3. Полимерные материалы с пониженной горючестью / Под ред. А. Н. Праведникова. М.: Химия, 1986.
4. Rosser W. F., Inami S. H., Wise H. The quenching of premixed flames by volatile inhibitors // *Combust. Flame*. 1966. V. 10. P. 287.
5. Woods W. G. Boron Compounds as Flame Retardants in Polymers. Anaheim: US Borak Research Corp., 1967.
6. Camino G., Costa L., Martinasso G. Intumescent fire-retardant systems // *Polym. Degrad. Stab.* 1989. V. 23. P. 359–376.
7. Машляковский Л. Н., Лыков А. Д., Репкин В. Ю. Органические покрытия пониженной горючести. Л.: Химия, 1989.
8. Delobel R., Le Bras M., Ouassou N., et al. Thermal behaviours of ammonium polyphosphate–pentaerythritol and ammonium pyrophosphate–pentaerythritol intumescent additives in polypropylene formulations // *J. Fire Sci.* 1990. V. 8, iss. 2. P. 85–108.
9. Pat. 2106938 US, Feb. 1938. Assigned to Rurchemie Aktiengesellschaft / H. Tramm et al.
10. Vandersall H. L. Intumescent coating systems, their development and chemistry // *J. Fire Flammab.* 1971. V. 2. P. 97–150.
11. Кочубей А. В. Влияние реакционноспособных фосфорсодержащих олигомеров на пиролиз и горение эпоксиполимеров: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИСПМ АН СССР, 1990.
12. Гибов К. М., Жубанов Б. А., Шаповалова Л. Н. Влияние пористости карбонизованного поверхностного слоя на горючесть полимеров // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.* 1984. Т. 26, № 2. С. 108–110.
13. Зубкова Н. С., Тюганова М. А., Бутылкина Н. и др. Трудногорючие полиэтилен и полипропилен // *Пласт. массы.* 1996. № 5. С. 35–37.
14. Jolles L. S., Jolles G. I. Some notes on flame-retardant mechanisms in polymers // *Plastics Polymers. Gr. Brit., Oxford*, 1972.
15. Khalturinskij N., Berlin Al. Polymer combustion // *Degradation and Stabilization of Polymers.* Amsterdam: Elsevier, 1989. V. 2.
16. Van Krevelen D. W. Some basic aspects of flame resistance of polymer materials // *Polymer.* 1983. V. 24, N 7. P. 834.
17. Butler K. M. Physical modeling of intumescent fire retardant polymers // Ch. 15 in «*Polymer Foams: Science Technology*». ASC Symp. Ser. 669. ASC Book, 1997.
18. Cullis C. F., Hirschler M. M. The Combustion of Organic Polymers. Oxford: Clarendon Press, 1981.
19. Гнедин Е. В. Особенности действия некоторых комбинированных систем антипиренов: Дисс. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1991.
20. Гнедин Е. В., Гитина Р. М., Шулындин С. В. и др. Исследование фосфорсодержащих вспучивающихся систем в качестве замедлителей горения полипропилена // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 1991. Т. 33, № 3. С. 621–626.

21. Машляковский Л. Н., Алескеров М. М., Кузина Н. Г. и др. Азот-, фосфорсодержащие вспенивающие системы в качестве замедлителей горения алкидных пленок и покрытий // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66, № 11. С. 2578–2582.
22. Машляковский Л. Н., Алескеров М. М., Кузина Н. Г. и др. Исследование влияния компонентов вспенивающей системы антипиренов на отверждение и термоокислительную деструкцию алкидных олигомеров // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67, № 2. С. 275–280.
23. Bertelli G., Camino G., Costa L., Locatelli R. Fire retardant systems based on melamine hydrobromide. Pt I: Fire retardant behaviour // Polym. Degrad. Stab. 1987. V. 18. P. 255–261.
24. Le Bras M., Bourbigot S., Le Tallec Ya., Laureyns J. Synergy in intumescence — application to beta-cyclodextrin carbonisation agent in intumescent additives for fire retardant polyethylene formulations // Polym. Degrad. Stab. 1997. V. 56. P. 11–21.
25. Сполдинг Д. С. Основы теории горения. М.: Госэнергоиздат, 1959.
26. Жубанов Т. Б., Гибов К. М. Линейный пиролиз карбонизирующихся полимеров. Модельные системы // Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение гетерогенных и газовых систем. Черноголовка, 1986. С. 101–103.
27. Гибов К. М. Ингибирование процессов горения полимеров и создание огнезащитных вспенивающихся покрытий: Дис. ... докт. хим. наук. Алма-Ата: ИХН АН КазССР, 1986.
28. Гибов К. М., Шаповалова Л. Н., Жубанов Б. А. Процессы массопереноса продуктов пиролиза через карбонизированный слой при горении полимеров // Тез. I Всесоюз. симпоз. по макрокинетике и химической газодинамике. Черноголовка, 1984. Т. 1. С. 4.2.с.4.
29. Gibov K. M., Shapovalova L. N., Zhubanov B. A. Movement of destruction products through the carbonized layer upon combustion of polymers // Fire Mater. 1986. V. 10, N 3–4. P. 133–136.
30. Коллинз Р. Течения жидкостей через пористые материалы. М.: Мир, 1964.
31. Зайцев В. Ф., Полянин А. Д. Справочник по нелинейным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1993.
32. Clark K. J., Shimizu A. B., Richsland K. E., Moyer C. B. Analytical modeling of intumescent coating thermal protection system // JP-5 Fuel Fire Environment. Aerotherm Final Report № 76-101. Aerotherm Division. Acurex Corp. Mountain View. California, 1974.
33. Cagliostro D. E., Riccitiello S. R., Clark K. J., Shimizu A. B. Intumescent coating modeling // J. Fire Flammab. 1975. V. 6. P. 205–221.
34. Anderson C. E., Dziuk J., Buckmaster J. A Study of Intumescent Reaction Mechanism. South West Research Inst. Report for Naval Air Developed Center, August 1984.
35. Anderson C. E., Wauters D. K. A thermodynamic heat-transfer model for intumescent systems // Int. J. Eng. Sci. 1984. V. 22, N 7. P. 881–889.
36. Buckmaster J., Anderson C. E., Nachman A. A model for intumescent paints // Int. J. Eng. Sci. 1986. V. 24, N 3. P. 263–276.
37. Anderson C. E., Dziuk I., Mallow W. A., Buckmaster J. Intumescent reactions mechanisms // J. Fire Sci. 1985. V. 3, N 3. P. 161–194.

38. **Гибов К. М., Жубанов Б. А., Довличин Т. Х., Мамлеев В. Ш.** О механизме огнезащитного действия вспенивающихся полимерных покрытий // Труды Междунар. конф. «Nehorlavast Polymernych Materioloov». Братислава, 1976. С. 69.
39. **Довличин Т. Х., Жубанов Б. А., Никитина И. И. и др.** Тепловой режим вспенивающихся огнезащитных покрытий // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1979. № 5. С. 36–39.
40. **Кан А. А., Гибов К. М., Сарсембинова Б. Т.** Изучение поведения огнезащитных вспенивающихся покрытий при одностороннем нагревании // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1982. № 3. С. 80–83.
41. **Mamleev V. Sh., Gibov K. M.** Use of the branching theory in approximation of viscosity of the thermoset: phenol-formaldehyde resin and boron oxide // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 64. P. 2200–2205.
42. **Gibov K. M., Mamleev V. Sh.** The kinetics of cross-linking in process of intumescence of fire-proof polymer compositions // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 64. P. 2300–2305.
43. **Gibov K. M., Mamleev V. Sh.** Thermophysical model of the foamed coating // Special INTAS Session on Intern. Meeting on Fire Retardant Polymers. Volgograd, 1996.
44. **Nemelov V. V., Isakov G. N.** Investigation of thermal destruction of polymers during unsteady heating in flow of high-temperature gas // Intern. Phys. J. 1986. V. 50, N 3. P. 373–379.
45. **Исаков Г. Н.** Моделирование нестационарных процессов тепло- и массопереноса и воспламенения в реакционноспособных средах. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1988.
46. **Зверев В. Г., Исаков Н. Г. и др.** Теоретико-экспериментальное исследование характеристик теплопереноса вспучивающихся материалов // Тез. докл. Всесоюз. науч. конф. «Идентификация динамических систем и обратные задачи». Суздаль, 1990. С. 58.
47. **Чубаков Н. Г., Исаков Г. Н., Чубакова В. А.** Моделирование тепломассопереноса во вспучивающихся материалах // Тепло- и массоперенос. Минск: ИТМО АН БССР. 1992. Т. 6. С. 194–201.
48. **Zverev V. G., Isakov G. N., Kuzin A. Ya., et al.** The investigation of heat transfer in intumescent fire insulation coatings // Proc. Russ.-Jap. Symp. Khabarovsk, 1992. P. 139–143.
49. **Zverev V. G., Isakov G. N., Nemelov V. V., Nazarenko V. A.** Heat transfer mechanism and fire insulation properties of some intumescent materials // J. Polym. Mater. 1993. V. 20, N 1–2. P. 91–101.
50. **Исаков Г. Н., Несмелов В. В.** О некоторых закономерностях тепло- и массопереноса во вспучивающихся огнезащитных материалах // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 2. С. 57–63.
51. **Шленский О., Шашков А., Аксенов Л.** Термофизика разлагающихся материалов. М.: Наука, 1985.
52. **Булгаков В. К., Кодолов В. И., Липанов А. М.** Моделирование горения полимерных материалов. М.: Химия, 1990.
53. **Липанов А. М., Кодолов В. И.** Моделирование порообразования при пиролизе полимерных материалов // Тез. I Междунар. конф. по полимерным материалам пониженной горючести. Алма-Ата, 1990. Т. 1. С. 68–71.
54. **Липанов А. М., Кодолов В. И., Ларионов К. И., Дулов М. Г.** Моделирование коксообразования при пиролизе полимерных материалов // Там же. С. 71–74.

55. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. М.: Мир, 1968.
56. Канари К. Теплопроводность высокополимерных материалов // Дэнки сикенсе хосе хококу. № 176. 1973.
57. Черепанов В. П., Шамов И. В. Теплопроводность газонаполненных пластических масс // Пласт. массы. 1974. № 10. С. 53–55.
58. Гнедин Е. В., Козлова Н. В., Гитина Р. М. и др. Строение пенококсов, образующихся при пиролизе и горении полимеров, содержащих вспучивающие системы антипиренов // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 1991. Т. 33, № 7. С. 1568–1575.
59. Гнедин Е. В., Новиков С. Н. Влияние теплоизоляционных свойств пенококсов на горючесть полимерных композиций, содержащих вспучивающие системы антипиренов // Тез. I Междунар. конф. по полимерным материалам пониженной горючести. Алма-Ата, 1990. Т. 1. С. 198–200.
60. Gnedin E. V., Novikov S. N., Khalturinskij N. A. Chemical and physical properties of foamed cokes and their effect on inflammability // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 74. P. 329–333.
61. Решетников И. С., Рудакова Т. А., Халтуринский Н. А. Полимерные материалы пониженной горючести на основе поликарбоната // Пласт. массы. 1996. № 3. С. 22–24.
62. Берлин А. А., Шутов Ф. А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. М.: Наука, 1980.
63. Гибов К. М., Жубанов Б. А., Никитина И. И., Кан А. А. Огнезащитные вспенивающиеся покрытия // Тез. микросимпоз. «Flammability of polymers». Smolenice, 1985. С. 20.
64. Кан А. А., Гибов К. М. Образование пенококсов при высокотемпературном пиролизе полимеров // Тез. V Всесоюз. конф. «Горение полимеров и создание ограниченно горючих материалов». Волгоград, 1983. С. 28.
65. Butler K. M., Baum H. R., Kashiwagi T. Heat transfer in an intumescent material using a three-dimensional Lagrangian model // Intern. Conf. on Fire Research and Eng. Orlando, 1995. P. 261–265.
66. Butler K. M., Baum H. R., Kashiwagi T. A three-dimensional kinetic model for the swelling of intumescent materials // Ann. Conf. on Fire Research. NIST, Gaithersburg, 1994. P. 109–110.
67. Butler K. M., Baum H. R., Kashiwagi T. Three-dimensional modeling of intumescent materials // Proc. of Reports ANTEC Soc. on Plast. Eng. Indianapolis, 1996.
68. Butler K. M., Baum H. R., Kashiwagi T. Three-dimensional modeling of intumescent behaviour in fires // 5th Intern. Symp. on Fire Saf. Sci. Melbourne, 1997.
69. Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 3701.
70. Кочубей А. В., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал., Рахмангулова Н. И. Исследование реологических характеристик продуктов пиролиза эпоксидной композиции // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 1989. Т. 31, № 9. С. 659–663.
71. Reshetnikov I., Antonov A., Rudakova T., et al. Some aspects of intumescent fire retardant systems // Polym. Degrad. Stab. 1996. V. 54, N 2–3. P. 137–141.

72. Anderson C. E., Ketchum D. E., Mountain W. P. Thermal conductivity of intumescent chars // *J. Fire Sci.* 1988. V. 6. P. 390–410.
73. Pehrson R., Barnett J. R. Computer modeling of intumescent penetration seal // *J. Fire Prot. Eng.* 1996. V. 8. P. 13–30.
74. Решетников И. С., Халтуринский Н. А. О моделировании горения коксообразующих полимерных систем // *Хим. физика.* 1997. Т. 16, № 3. С. 102–107.
75. Решетников И. С., Халтуринский Н. А. Некоторые особенности теплопереноса в пенококсах, образующихся при горении // *Хим. физика.* 1997. Т. 16, № 10. С. 104–108.
76. Reshetnikov I. S., Khalturinskij N. A. Three-dimensional model of heat transfer in foamed chars // *Intern. Symp. «Advances in Computational Heat Transfer».* Cesme, Izmir. 1997. P. 334–336.
77. Delobel R., Bourbigot S., Le Bras M., et al. Invariant values of kinetic parameters — evaluation of fire retardancy. Application to the PP-APP/PER system // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1993. V. 74. P. 59–69.
78. Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R. Fire degradation of an intumescent flame retardant polypropylene using the cone calorimeter // *J. Fire Sci.* 1995. V. 13, iss. 1. P. 3–22.
79. Rose N., Le Bras M., Bourbigot S., et al. Comprehensive study of the oxidative degradation of an epoxy resin using the degradation front model // *Polym. Degrad. Stab.* 1996. V. 54. P. 355–360.
80. Bourbigot S., Delobel R., Le Bras M., Schmidt Y. Relation between limiting oxygen index and invariant activation energy // *J. Chim. Phys.* 1992. V. 89. P. 1835.
81. Lesnikovich A. I., Levchik S. V. A method of finding invariant values of kinetic parameters // *J. Therm. Anal.* 1983. V. 27. P. 89–95.
82. Coats A. W., Redfern J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data // *Nature.* 1964. V. 201. P. 68–69.
83. Lesnikovich A. I., Levchik S. V., Guslev V. G. Thermolysis of potassium tetraperoxo-chromate (V). II. Linear heating // *Thermochim. Acta.* 1984. V. 77. P. 357–360.
84. Bourbigot S., Le Bras M., Gengembre L., Delobel R. XPS study of an intumescent coating // *Appl. Surf. Sci.* 1994. V. 81. P. 299–307.
85. Яблокова М. Ю., Решетников И. С., Халтуринский Н. А. Полимерные смеси — путь к созданию композиций с регулируемыми свойствами для огнезащитных покрытий // *Международ. конф. «Фундаментальные проблемы науки о полимерах».* М., 1997. С. С2-89.
86. Reshetnikov I. S., Yablokova M. Yu., Khalturinskij N. A. Influence of surface structure on thermoprotection properties of intumescent systems // *Appl. Surf. Sci.* 1997. V. 115. P. 199–201.
87. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
88. Wu S. Interfacial and surface tensions of polymers // *J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem.* 1974. V. 10, pt C, N 1. P. 1–73.
89. Пугачевич П. П., Бегляров Э. М., Лавыгин И. А. Поверхностные явления в полимерах. М.: Химия, 1982.