

УДК 678.8:614.814.41

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-58-64

Г.Н. Петрова¹, Э.Я. Бейдер¹

ПОВЫШЕНИЕ ОГНЕСТОЙКОСТИ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА (ОБЗОР)

Показаны пути повышения огнестойкости полибутилентерефталата (ПБТ) благодаря введению в его рецептуру в процессе экструзии антипиренирующих добавок. Рассмотрено влияние способа введения и состава антипиренов на прочностные, деформативные и пожаробезопасные (горючесть) свойства ПБТ.

Ключевые слова: полиэферы, полибутилентерефталат, композиционный материал, антипирен, горючесть, пожаробезопасность, экструзия.

The ways of increasing of fire resistance of polybutyleneterephthalate (PBT) owing to introducing flame retardants into its composition during extrusion are shown. An influence of the way of introducing and composition of flame retardants on strength, deformation and fireproof (combustibility) properties of PBT was considered.

Keywords: polyethers, polybutyleneterephthalate, composite material, flame retardant, fire safety, extrusion.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Ароматические и жирноароматические полиэферы занимают важное место в производстве термопластов. Это обусловлено важным комплексом свойств: теплостойкостью, термостойкостью, механической прочностью, химической стойкостью и др. [1–8].

Одним из основных представителей промышленных полиэфиров является полибутилентерефталат (ПБТ), который нашел широкое применение в машиностроении, самолетостроении, электротехнике и в последнее время – в производстве оптико-волоконных кабелей [6, 8–10].

Для ПБТ характерны высокие показатели физико-механических свойств, низкая усадка при формовании, трещиностойкость, низкое водопоглощение, стойкость к воздействию химических реагентов, пищевых и минеральных масел, различных нефтепродуктов. Он обладает высокими диэлектрическими свойствами. Наличие значительной алифатической части делает ПБТ водостойким (водопоглощение составляет <1%).

Полибутилентерефталат является высококристаллическим термопластичным полимером с температурой плавления $225 \pm 2^\circ\text{C}$. Точность и стабильность размеров изделий из этого материала позволяют отливать сложные крупногабаритные, а также малогабаритные и прецизионные детали для электротехнических и электронных приборов и устройств. При этом переработка полимера осуществляется на серийном оборудовании, используемом для переработки всех известных литьевых пластмасс [8, 10–14].

Композиционные материалы из ПБТ используются в качестве деталей отделки салонов самолетов, автомобилей, железнодорожных вагонов, а также для изготовления таких деталей, как корпуса моторедукторов авто- и электрооборудования, корпуса датчиков, ручки газовых плит, корпусные

детали бытовых нагревательных приборов и многое другое [5, 8, 10, 14]. Использование материала в указанных областях требует от него наличия дополнительных функциональных свойств, в том числе повышенной огнестойкости [6, 15–26]. Повышение огнестойкости достигается либо путем введения в полимер специальных добавок – антипиренов, либо путем введения в процессе синтеза ПБТ небольшого количества фосфорсодержащего сомономера [18, 27–30].

Целью данной работы являются исследования по повышению огнестойкости полибутилентерефталата путем введения в его состав антипиренов. Антипирены (АП) [31–40] – специальные добавки, снижающие горючесть полимерного материала, затрудняющие его воспламенение и замедляющие процесс распространения в нем пламени. Антипирены – это вещества, которые влияют на химию процессов в конденсированной или газовой фазе, или на поверхности раздела двух фаз (сред).

Действие антипиренов проявляется в следующих характеристиках:

- изменение состава летучих продуктов пиролиза полимера;
- изменение выхода нелетучего остатка (кокса);
- способность выделяться из полимерного субстрата в процессе его горения;
- зависимость эффекта замедления горения от природы окислителя и структуры полимера.

В подавляющем большинстве случаев воздействие антипиренов на горение полимерных материалов является многофакторным. В структуре антипирена могут одновременно присутствовать элементы пламегасящего действия и группы, которые способны оказывать влияние на ход пиролиза полимеров, реакцию воспламенения, гетерогенное окисление.

В результате проведенного анализа патентной и научной литературы по получению композиционных материалов на основе полибутилентерефталата с повышенной огнестойкостью установлено, что основными направлениями по разработке таких композиций являются:

- использование классических галогенсодержащих антипиренов и синергетиков органической и фосфорорганической природы;
- введение в ПБТ огнестойких полимеров путем получения полимер-полимерных композиций с одновременным добавлением в смеси антипиренов предыдущей группы;
- введение гидроксидов и карбонатов, разлагающихся с выделением CO_2 при температуре экструзии ПБТ и существенно повышающих огнестойкость полимера и выход коксового остатка;
- использование галоид- и фосфорсодержащих антипиренов, имеющих функциональные реакционные группы, которые, взаимодействуя с ПБТ, придают ему огнестойкость.

Для проведения исследований использованы антипирены, в состав которых в различном соотношении вошли бром, хлор, фосфор, азот, оксид сурьмы, карбонат кальция, оксид алюминия, меламин:

- 2 варианта – на основе поликарбонатного суперконцентрата антипирена;
- 12 вариантов – из Тамбовского ОАО «НИИ химикатов для полимерных материалов», содержащих бром, хлор, фосфор, азот и оксид сурьмы (серия «Т»);
- 4 варианта – из ГНУ «Центр по композиционным материалам», содержащих карбонат кальция, оксид алюминия, меламин, смесь фосфата и азота;
- декабромдифенилоксид – ДБДФО (Израиль);
- «стоп-файер» (Германия);
- совместитель ингредиентов фирмы Booster (Германия).

Базовой маркой служил полибутилентерефталат, изготовленный в ГНУ «Центр по композиционным материалам».

Оценку огнестойкости полимера проводили в соответствии с отраслевым стандартом ОСТ 1090094–79, который действует в российской авиационной промышленности. По этому стандарту при оценке огнестойкости определяющими показателями являются продолжительность горения и длина сгоревшей части образца полимерного материала (размером 50×290 мм) при нагреве газовой горелкой с температурой пламени 840°C .

По данным показателям материалы классифицируются на трудносгорающие, самозатухающие, медленно сгорающие и сгорающие (продолжительность горения – более 15 с, длина сгоревшей части образца – более 170 мм) [17, 41–45].

На первом этапе проведена оценка термостабильности антипиренов методом термогравиметрического анализа (ТГА) в интервале температур

от 20 до 500°C . Установлено, что два антипирена – тетрабромдифенилолпропан и смесь 20–25% азота с 9–12% фосфора – разлагаются при температуре ниже температуры переработки ПБТ и не могут быть использованы при разработке негорючих композиций.

В связи с тем, что процесс совмещения антипиренов с полимерными материалами еще недостаточно изучен, отработана технология совмещения полибутилентерефталата с такими добавками.

Отработку технологии совмещения компонентов проводили различными способами:

- простое смешение в емкости;
- смешение в шаровой мельнице;
- опудривание гранул ПБТ порошковым антипиреном;
- послонное чередование гранул ПБТ и порошка антипирена в бункере экструдера;
- смешение ПБТ с гранулированным суперконцентратом антипирена на основе поликарбоната;
- смешение гранул ПБТ с гранулами суперконцентрата антипирена на основе ПБТ.

Смесь ПБТ с антипиренами экструдировали на одношнековом экструдере лабораторного комбайна «SCAMIA» фирмы SCAMEX (Франция) при температурах $200\text{--}230^\circ\text{C}$. Качество смешения оценивали по внешнему виду образцов-экструдатов, горючести и результатам механических испытаний (табл. 1 и 2).

Установлено, что наиболее высокими свойствами обладают композиции, смешанные с суперконцентратами антипиренов или полученные опудриванием гранул (предел прочности при растяжении $\sigma_p=48\text{--}58$ МПа; относительное удлинение при разрыве $\delta_p=5\text{--}10\%$).

По горючести эти композиции относятся к классу трудносгорающих или самозатухающих материалов (продолжительность остаточного горения – от 0 до 5 с).

Для получения негорючей композиции в исходный состав ПБТ вводили антипирены в количестве от 3,5 до 10% (по массе). Полученные смеси сушили при температуре 120°C , затем экструдировали на одношнековом экструдере «SCAMIA».

Качество полученных композиций оценивали по значениям прочности и деформативности, а также по поведению образцов при горении. Результаты испытаний представлены на рисунке и в табл. 3 и 4.

Испытания показали, что композиции, содержащие Нафтам 0,4 (бромсодержащий антипирен), ДБДФО, Т-2, Т-3, Т-6, Т-12, Т-13 (смесь фосфора с азотом в различных соотношениях), ФА-1 (смесь ДБДФО с оксидом сурьмы, г. Тамбов) и меламин (ГНУ «Центр по композиционным материалам»), имеют продолжительность остаточного горения <15 с, поэтому являются самозатухающими материалами.

Таблица 1

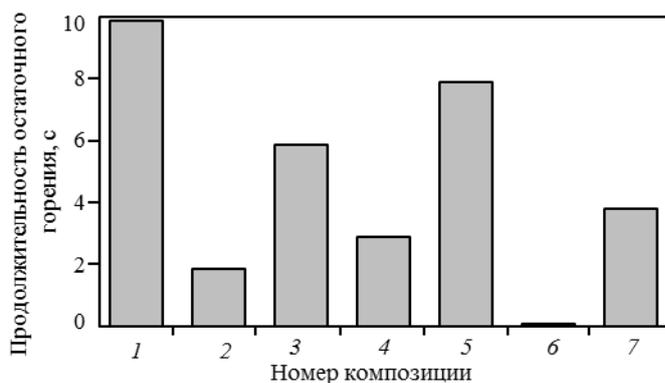
Влияние способа введения антипирена в полибутилентерефталат (ПБТ) на горючесть композиций при продолжительности экспозиции 12 с

Способ введения антипирена в ПБТ	Количество антипирена, %	Продолжительность, с		Высота оплавления, мм	Категория горючести
		загорания	остаточного горения		
В исходном состоянии	0	1	Сгорел полностью	–	Сгорающий
Смешение в стеклянной емкости	5–10	1–2	12–15	35	Самозатухающий
Смешение в шаровой мельнице	5–10	1–3	12–16	34	–«–
Опудривание гранул порошковым антипирином	5–10	1–2	4	30	–«–
Послойное насыпание в бункере экструдера	5–10	1–3	12 (или сгорает полностью)	32	Самозатухающий или сгорающий (не стабилен)
Смешение с суперконцентратом антипирена на основе: – поликарбоната – ПБТ	10–20	1	5–7	15–20	Самозатухающий
	25–35	2–3	0	7–8	Трудносгорающий (большое количество копоти)
	20–30	1–2	0	10	Трудносгорающий

Таблица 2

Влияние способа введения антипирена в полибутилентерефталат (ПБТ) на прочностные и деформационные характеристики композиций

Способ введения антипирена в ПБТ	Количество антипирена, %	Предел прочности при растяжении	Предел текучести при растяжении	Относительное удлинение, %	
				при разрыве	при пределе текучести
В исходном состоянии	0	66,0	64,5	96,0	9,2
Смешение в стеклянной емкости	5–10	47,3	46,4	14,3	7,5
Смешение в шаровой мельнице	5–10	47,7	46,1	14,1	7,1
Опудривание гранул порошковым антипирином	5–10	58,7	56,8	11,5	7,8
Послойное насыпание в бункере экструдера	5–10	46–57	–	36–70	–
Смешение с суперконцентратом антипирена на основе: – поликарбоната – ПБТ	10–20	51,1	49,3	12,3	8,3
	25–35	47,4	46,5	8	5,9
	20–30	48,5	–	4,96	–



Влияние антипиренов на горючесть полибутилентерефталата с добавкой антипиренов: 1 – Нафтам 0,4; 2 – декабромдифенилоксид (ДБДФО); 3 – композиции Т-3 и Т-13; 4 – композиции Т-2 и Т-12; 5 – ФА-1; 6 – Т-6; 7 – меламин

Таблица 3

**Зависимость горючести композиций полибутилентерефталата (ПБТ)
от вида антипирена при продолжительности экспозиции 12 с**

Композиция ПБТ с добавкой антипирена	Количество антипирена, %	Продолжительность, с		Высота оплавления, мм	Категория горючести	Примечание
		загорания	остаточного горения			
В исходном состоянии	0	1	Сгорел полностью	–	Сгорающий	Сильно коптит, каплепадение
ДБДФО (г. Тамбов)	5–10	2	10	30	Самозатухаю- щий	–
	7,5–12,5	2	7	32		
ДБДФО (Израиль)	5–10	2	7	35	-«-	–
	7,5–12,5	2	7	26		
Циамелин	5–10	2	8	30	-«-	Сильно коптит, после затухания капают капли
	7,5–12,5	4	4	32		
Т-17	2–5	2	2	30	-«-	Падают него- рящие капли
Т-18	2–5	2	2	28	-«-	
Смесь антипиренов	5–10	2	5	31	-«-	Сильно коптит, капли после затухания долго тянутся
	7,5–12,5	2	2	32		
Стоп-файер (гранулы)	5–10	2	8	34	-«-	Коптит, каплепадение
	7,5–12,5	2	7	32		
Фосфат меламина	5–10	2	8	38	-«-	То же
Т-14	5–10	4	2	42	-«-	Коптит, капли после затухания долго тянутся
Т-15	5–10	2	4	35	-«-	Много коптит, тянется
	7,5–12,5	2	7	25	-«-	
ДБДФО+«Booster»	(5–10)+(2–6)	2	7	29	-«-	–
Т-2	3–7	2	7	27	-«-	–
	5–10	2	8	32		
	7,5–12,5	2	3	25		
ФА-1	3–7	2	–	–	Сгорающий	Сгорел полностью
	5–10	2	17	–	Самозатухаю- щий	–
7,5–12,5	2	8	–			
Нафтам 0,4	3–7	2	2	–	То же	–
	7,5–12,5	4	10	–	-«-	–

Установлено, что экструдированные композиции на основе ПБТ с содержанием поликарбонатного суперконцентрата антипирена 5–10% имеют очень хороший внешний вид: белые, блестящие, ровные, гладкие и эластичные, но они оказались сгорающими и сильно коптящими.

Из композиций на основе антипирена, полученного от ГНУ «Центр по композиционным материалам», три образца при испытаниях сгорели полностью, один образец (ПБТ+меламин) имеет продолжительность остаточного горения 4 с, т. е. самозатухающий, но выделяет много дыма и коптит. Испытания на дымообразование показали, что введение антипирена в состав ПБТ приводит к

увеличению дымообразующей способности последнего: в группу среднедымящих материалов вошли композиции, содержащие только ДБДФО и Т-12.

Хорошие результаты получены при введении в ПБТ композиций Т-17 и Т-18 – продолжительность остаточного горения составила 2 с, но материал охрупчивается, становится ломким и его механические свойства определить не удалось. Необходимо доработать рецептуры этих добавок.

При добавлении смеси антипиренов на галогенной основе получены образцы с таким же значением продолжительности остаточного горения. Однако механические свойства материала также снижаются, а при горении выделяется много копоти.

Таблица 4

Зависимость механических свойств композиций полибутилентерефталата (ПБТ) от вида антипирена

Композиция ПБТ с добавкой антипирена	Количество антипирена, %	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
В исходном состоянии	0	66,0	96
ДБДФО (г. Тамбов)	5–10	61,1	7,3
	7,5–12,5	62,6	6
ДБДФО (Израиль)	5–10	54,3	5,4
	7,5–12,5	55,4	5,3
Циамелин	5–10	51,2	6
	7,5–12,5	39,7	4,7
Т-17	2–5	Образцы очень хрупкие, ломаются в зажимах	
Т-18	2–5	То же	
Смесь антипиренов (ДБДФО+Стоп-файер)	5–10	28,1	7,5
	7,5–12,5	51,3	7,5
Стоп-файер (гранулы)	5–10	52,9	5,7
	7,5–12,5	56,3	8
Фосфат меламина	5–10	18,7	4
Т-14	5–10	37,4	6,1
Т-15	5–10	64,7	5,8
	7,5–12,5	66,5	6,4
ДБДФО+«Booster»	(5–10)+(2–6)	54,0	5,0
Т-2	3–7	40,0	3,5
	5–10	22,5	5,4
	7,5–12,5	38,0	3,8
ФА-1	3–7	47,4	6,2
	5–10	57,0	7,0
	7,5–12,5	57,5	6,4
Нафтам 0,4	3–7	58,5	6,5
	7,5–12,5	53,5	7,9

Таблица 5

Влияние количества произведенных экструзий на механические свойства композиций полибутилентерефталата (ПБТ) с антипиренами

Композиция ПБТ с добавкой антипирена	Количество произведенных экструзий	Предел текучести при растяжении	Предел прочности при растяжении	Относительное удлинение, %	
		МПа		при пределе текучести	при растяжении
В исходном состоянии	1	–	66,0	–	96
(7,5–12,5)% ДБДФО	1	–	61,0	–	6
	2	51,3	56,6	5,4	12,2
	3	55,9	54,8	6,1	6,2
(7,5–12,5)% Т-2	1	–	38,0	–	3,8
	3	–	29,2	–	4,0

Таблица 6

Влияние количества произведенных экструзий на горючесть композиций полибутилентерефталата (ПБТ) с антипиренами

Композиция ПБТ с добавкой антипирена	Количество произведенных экструзий	Толщина образца, мм	Продолжительность, с		Классификация
			экспозиции	остаточного горения	
В исходном состоянии	1	1,8	12	–	Сгорел полностью
(7,5–12,5)% ДБДФО	3	2,0	12	4	Самозатухающий
	1	1,8	12	2	«-»
(7,5–12,5)% Нафтам 0,4	3	1,32	12	4	«-»
	1	1,6	12	10	«-»

Использование широко известных негорючих добавок фосфата меламина и гидроксида алюминия привело к трудностям при экструдировании: антипирены забивают сетку цилиндра, где находится материал, и смесь не выходит из сопла. Получена композиция только с 5–10% фосфата меламина: продолжительность остаточного горения составила 8 с, при этом прочность при разрыве резко падает (в 3,5 раза).

Циамелин – цианурат меламина – приводит к снижению прочностных и деформационных свойств, появлению копоти при горении.

Рецептуры Т-14 и Т-15 – антипирены на основе тетрабром- и тетрахлорпроизводных с температурами плавления 270 и 252°C соответственно. При их введении получены очень высокие механические характеристики, небольшая продолжительность остаточного горения, но при горении материалы сильно коптят, падают горящие капли, которые при затухании долго тянутся.

Наиболее высокие результаты показали композиции на основе ДБДФО: отечественного и зарубежного производства. Эти композиции имеют высокие механические показатели: предел прочности при растяжении составляет 55–61 МПа, относительное удлинение 5,3–7,3%, относятся к классу самозатухающих.

Изучена возможность повышения деформативных свойств композиции путем увеличения количества произведенных экструзий (имитация переработки материала в двухшнековом экструдере, где происходит более равномерное смешение антипирена с базовым материалом).

Зависимость механических свойств композиций ПБТ от количества произведенных экструзий представлена в табл. 5.

Видно, что с повышением количества произведенных экструзий деформативные свойства композиций ПБТ с антипиренами практически остаются без изменения, а прочностные характеристики снижаются. Но, независимо от количества произведенных экструзий, все композиции являются самозатухающими (табл. 6).

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что повышение огнестойкости полибутилентерефталата (ПБТ) и переход его в класс самозатухающих материалов может быть обеспечен путем введения в его рецептуру в процессе экструзии антипирирующей добавки – декабромдифенилоксида (ДБДФО) отечественного или зарубежного производства.

Авторы статьи выражают благодарность за помощь в работе профессору, д.х.н. А.К. Микитаеву, ведущему инженеру Д.Н. Перфиловой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 3–4.
3. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
4. Кравченко Т.П., Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Костягина В.А. Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов //Пластические массы. 2010. №10. С. 32–34.
5. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов. СПб.: Профессия. 2005. С. 8–16, 44, 45, 69–174.
6. Сазонов В.В., Газаев М.М., Микитаев А.К. Перспективы применения циклических полибутилентерефталатов /В сб. материалов VI Международной науч.-практич. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик: КБГУ. 2010. С. 378–382.
7. Тростянская Е.Б., Степанова М.И., Рассохин Г.И. Теплостойкие линейные полимеры. Ростов-на-Дону: РГАСХМ. 2002. С. 3–22.
8. Брандштеттер Ф. Тенденции и перспективы развития полимерных материалов //Полимерные материалы: изделия, оборудование, технологии. 2005. №5. С. 2–4.
9. Кясова Э.Х., Кулова Д.Х., Молоканов Г.О. и др. Полимер-полимерные смеси на основе полибутилентерефталата /В сб. материалов VI Международной науч.-практич. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик: КБГУ. 2010. С. 233–235.
10. Takjeo Jasuda. Ryusan to kogyo //Sulphur. Acid and Ind. 2012. V. 65. №1. С. 11–14.
11. Бернхардт Э. Переработка термопластичных материалов: Пер. с англ. М.: Химия. 1965. С. 169–581.
12. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. и др. Основы технологии переработки пластмасс. М.: Химия. 2004. С. 13–41, 334, 438–441, 567.
13. Шварц О., Эбелинг Ф.В., Фурт Б. Переработка пластмасс: Пер. с нем. СПб.: Профессия. 2005. С. 31–237.
14. Марков А.В., Власов С.В. Принципы выбора полимерных материалов для изготовления изделий //ИБ Полимерные материалы. 2004. №7 (562). С. 26–28.
15. Сударушкин Ю.К., Гудимов М.М., Романов Д.С., Соколов М.Ю. Применение литьевых поликарбонатов в авиаприборостроении //Авиационная промышленность. 2003. №2. С. 48–52.
16. Петрова Г.Н., Абакумова Н.М., Румянцева Т.В. и др. Литьевые термопласты с пониженной горючестью /В сб. Авиационные материалы и технологии. Вып. Термопластичные материалы. М.: ВИАМ. 2004. С. 21–23.
17. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия. 2006. С. 29–30.
18. Гальбрайт Л.С., Праведникова О.Б., Дутикова О.С. и др. Снижение пожароопасности полиэфирных матери-

- алов с использованием нанокomпонентов огнезамедлительной системы //МГТУ им. А.Н. Косыгина. 2010. Спец. вып. К 90-летию МГТУ им. А.Н. Косыгина. С. 51–55.
19. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В. и др. Термоэластопласты – новый класс полимерных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2010. №4. С. 20–25.
 20. Барботько С.Л. Пожаробезопасность авиационных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №8. С. 431–439.
 21. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Перфилова Д.Н., Румянцева Т.В. Пожаробезопасные литые термопласты и термоэластопласты //Труды ВИАМ. 2013. №11. Ст. 02 (viam-works.ru).
 22. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Литые термопластичные материалы авиакосмического назначения //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 41–45.
 23. Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н., Грязнов В.И., Бейдер Э.Я. Термопластичные эластомеры для замены резин //Авиационные материалы и технологии. 2012. №8. С. 302–308.
 24. Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н., Румянцева Т.В., Бейдер Э.Я. Самозатухающие термоэластопласты //Пластические массы. 2013. №2. С. 5–7.
 25. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Пожаробезопасные литые термопласты для авиакосмической техники //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №8. С. 47–49.
 26. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В., Бейдер Э.Я. Влияние модифицирующих добавок на пожаробезопасные свойства и технологичность поликарбоната //Труды ВИАМ. 2013. №6. Ст. 06 (viam-works.ru).
 27. Халтуринский Н.А., Рудакова Т.А. Физические аспекты горения полимеров и механизм действия ингибиторов //Химическая физика. 2008. Т. 27. №6. С. 73–84.
 28. Gao Feng, Tong Lifang, Fang Zhengping. Effect of a novel phosphorous – nitrogen containing intumescent flame retardant on the fire retardancy and the thermal behavior of poly (butylenes terephthalate) //Polym. Degrad. and Stab. 2006. V. 91. №6. С. 1295–1299.
 29. Огнестойкая полимерная композиция и изделие, выполненное из нее: пат. 2254349 Рос. Федерация; опубл. 20.06.2005.
 30. Огнестойкая термопластичная композиция и изделие, выполненное из нее: пат. 2283327 Рос. Федерация; опубл. 10.09.2005.
 31. Ломакин С.М., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. Замедлители горения для полимеров //Энциклопедия инженера-химика. 2011. №9. С. 22–27.
 32. Гордиенко В.П., Сальников В.Г. Влияние некоторых наполнителей-антипиренов неорганической природы на горючесть термопластичных материалов //Пластические массы. 2011. №9. С. 57–60.
 33. Петрова Г.Н., Барботько С.Л., Бейдер Э.Я. и др. Пожаробезопасные литые термопласты //Пластические массы. 2006. №1. С. 46–48.
 34. Полищук Е.Ю., Балакин В.М., Рукавишников А.В. Фосфорсодержащие антипирены на основе карбамидоаминоальдегидных олигомеров /В сб. докладов V Международной конф. «Композит–2010» «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология». Саратов: СГТУ. 2010. С. 115–116.
 35. Халтуринский Н.А., Рудакова Т.А., Попова Т.В. Новые высокоэффективные антипирены /В сб. докладов ежегодной науч. конф. отдела «Горения и взрыва». М.: ИХФ РАН. 2011. №4. С. 184–187.
 36. Панова Л.Г. Разработка научных основ огнезащиты полимерных материалов //Вестник СГТУ. 2011. №4. Ч. 3. С. 147–151.
 37. Dong Jinhua. Saliào kejì //Plast. Sci. and Technol. 2012. V. 40. P. 100–105.
 38. Troitzsch Jürgen. Flammenschutzmittel //Kunststoffe. 2002. V. 92. №9. P. 41–44.
 39. Берлин А. Полимеры: испытание огнем //Наука в России. 2006. №2. С. 12–17.
 40. Антонов А.В., Ильиных М.В. Современные тенденции создания полимерных материалов пониженной горючести /В сб. тезисов докладов XXI симпозиума «Современная химическая физика». Туапсе. 2009. С. 28.
 41. Serboroh Joseph. Halogen – and red phosphorous free flame retardants developed //Plast. Addit. and Compond. 2004. V. 6. №4. С. 12–14.
 42. Барботько С.Л. Пути обеспечения пожарной безопасности авиационных материалов //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 121–126.
 43. Михайлин Ю.А. Показатели огнестойкости ПМ и методы их определения //Полимерные материалы. 2011. №8. С. 32–34.
 44. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф., Барботько С.Л. Стеклопластики на термопластичной матрице //Труды ВИАМ. 2013. №7. Ст. 03 (viam-works.ru).
 45. Dong Jinhua. Suliào kejì Plast //Sci. and Technol. 2012. V. 40. №5. С. 100–105.