

УДК 678.675:614.841.332

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ АЗОТ-ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕДЛИТЕЛЕЙ ГОРЕНИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ОГНЕЗАЩИТЫ ПОЛИАМИДА 6

О. В. РЕВА, Д. В. КРИВАЛЬ⁺

Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь, ул. Машиностроителей, 25220118, г. Минск, Республика Беларусь

Изучена зависимость эффективности огнезащиты полиамида-6 от химического состава неорганических замедлителей горения, предназначенных для введения в полимерную матрицу, а также закономерности термодеструкции этих антипиреновых композиций. Доказано, что для всех эффективных к огнезащите ПА6 замедлителей горения, несмотря на различие их химического и фазового состава, и, соответственно, температур плавления и разложения наблюдается одновременное выделение значительного количества ингибиторов горения в газовую среду и формирование минеральных вспененных структур типа пемзы или карбонизированной упругой твердой пены. Установлено, что композиции преимущественно твердофазного действия, для которых характерно только формирование минеральных образований без существенного выделения газов, огнезащитной эффективностью по отношению к полиамиду 6 не обладают. Экспериментально доказано, что оптимальное количество новых отечественных замедлителей горения, обеспечивающих достижение категории огнестойкости к горению ПВ-0 составляет ~25–30 мас.%, что не только меньше в настоящий момент применяемого в производственных условиях (до 50 мас.%), но и существенно экономичнее с учетом их стоимости и доступности.

Ключевые слова: композиционный материал на основе полиамида 6, аммонийные фосфаты, минеральный каркас, термодеструкция, карбонизация.

INVESTIGATION OF REGULARITIES OF THERMAL DECOMPOSITION OF AMMONIUM PHOSPHATES USED FOR FIRE PROTECTION OF POLYAMIDE 6

O. V. REVA, D. V. KRYVAL⁺

University of civil protection of the Ministry for Emergency Situations of the Republic of Belarus, Mashinostroiteley St., 25, 220118, Minsk, Belarus

The dependence of the fire-protection efficiency of polyamide 6 on the chemical composition of inorganic flame retardants intended for incorporation into the polymer matrix, as well as the patterns of thermal degradation of these flame retardant compositions, was studied. It has been proved that for all fire-retardant PA6 flame retardants, despite the difference in their chemical and phase composition and, respectively, the melting and decomposition temperatures, simultaneous separation of a significant number of combustion inhibitors in the gaseous medium and the formation of mineral foam structures such as pumice or carbonized elastic solid foam. It has been established that compositions of predominantly solid-phase action, for which only the formation of mineral formations are without significant evolution of gases, do not possess flame retardant efficiency in relation to polyamide 6. It has been experimentally proved that the optimal number of new domestic flame retardants, providing fire resistance of the obtained composite material at the V-0 level, is ~25–30 wt.%, which is not only less currently used in production conditions (up to 50 wt.%), but also significantly more economical considering their cost and availability for their production of domestic raw materials.

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: den.kryval@mail.ru

Keywords: polyamide 6 composites, ammonium phosphates, mineral skeleton, thermal decomposition, carbonization.

Введение

ПА6 обладает комплексом полезных эксплуатационных свойств: высокой прочностью и упругостью, электроизоляционными свойствами и термостойкостью, химической стойкостью к действию щелочей, углеводов и минеральных масел. Одним из серьезных недостатков полиамидных материалов является их высокая горючесть с образованием токсичных соединений и активное каплепадение при горении. В качестве неорганических антипиренов для полиамидов предлагается использование красного фосфора и полифосфата аммония [1]. Весьма эффективно для придания огнестойкости полиаидам применяются синергические смеси, включающие оксид сурьмы и галогеносодержащие органические соединения [1–3]. Однако, при нагревании полиамидов, модифицированных такими замедлителями горения, выделяются высокотоксичные продукты их разложения. В последнее время огнезащитные композиты на основе полиамидов получают методом экструзионного компаундирования в расплаве, но необходимая категория стойкости материала к горению достигается только при достаточно высоком содержании (~30 и более мас.%) синергической смеси в полученном композите [4]. Помимо того, физико-механические свойства полиамидов весьма чувствительны к внесению посторонних примесей и далеко не всегда удается создать прочный и пластичный микрокомпозиционный материал. Многие свойства систем, где в полимерную матрицу вносится неорганический модификатор, очень плохо прогнозируемы, несмотря на обилие накопленных экспериментальных данных и новейшие теории синтеза композиционных материалов с заданными свойствами [5, 6]. В связи с этим вопрос о методах придания огнестойкости полиамидным материалам нетоксичными антипиренами до настоящего времени остается актуальным.

Цель работы — изучение вклада процессов термодеструкции азот-фосфорсодержащих замедлителей горения в прекращении горения ПА6.

Материалы и методы исследования

В качестве замедлителей горения для ПА6 использовали неорганические синтетические аморфные аммонийные фосфаты двух- и трёхвалентных металлов и полифосфаты различного химического и фазового состава с разными температурами плавления и разложения (табл. 1). Композиции АН-1, АН-2 и АН-3, производимые в Республике Беларусь, представляют собой смеси частично кристаллических аммонийных фосфатов различного строения со значительным сохранением аморфной фазы [7], такие как: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2$. Эти соединения являются эффективными антипиренами и применяются в качестве пламязамедляющих добавок при производстве огне-

защитных красок, лаков, пропиток, мастик, пластиков, оболочек электрических кабелей и т. д. [7]. Важным достоинством аммонийных фосфатов является их экологическая безопасность – они не содержат галогенов и соединений тяжелых металлов.

Таблица 1 — Характеристики отечественных замедлителей горения

Table 1 — Characteristics of domestic flame retardants

Огнезащитная композиция	Температура начала разложения, °С	Температура начала интенсивного разложения, °С
АН-1	130	420
АН-2	220	440
АН-3	220	425

Также для модифицирования гранулированного полиамида использовали приобретаемые предприятиями Беларуси антипирены зарубежного производства, состав которых зашифрован (табл. 2).

Таблица 2 — Характеристики зарубежных замедлителей горения

Table 2 — Characteristics of foreign flame retardants

Огнезащитные композиции («SGS», Китай)	Температура начала разложения массы, °С	Температура начала экзотермического разложения, °С
Exolit AP 760	210	420
Exflam APP 201	260	440
Pekoflam TC 503	190	425
Pekoflam TC 303	240	400
Pekoflam TC 203	220	440
PNP 1D	220	440
JLS APP 101	240	440

Вводимые в полиамидную матрицу огнезащитные композиции представляют собой однородные смеси из исследуемых замедлителей горения, меламин и пентаэритрита в массовом соотношении 80:10:10. Результаты экспериментов оценивали по не менее трем измерениям на точку.

Модифицирование ПА6 неорганическими порошкообразными антипиреновыми композициями в количестве от 10 до 30 мас.% проводили на стадии расплавления полимера методом вальцевания с быстрой формовкой. Из полученной массы механическим прессованием на керамической гладкой поверхности формовали пластины толщиной ~3 мм.

Испытания полученных огнезащитных полимеров проводили по ГОСТ 28157-89 [8] на горелке Бунзена с приложением наиболее горячей части пламени к образцу. Пламя высотой 4 см подносят под углом 45° к нижнему краю образца таким образом, чтобы полоса полимера находилась в синей зоне пламени. Образец поджигают 10 с, 3–5 поджиганий. Время самостоятельного горения не должно превышать 5 с, также не должно быть горящих капель. Регистрируется время самостоятельного горения образца после отнятия пламени до момента затухания, (или отмечается отсутствие затухания),

образование горящих капель, время падения 1-ой и 2-ой капли, а также расплавление полимера без горения – удлинение или растекание.

Для исследования закономерностей термоллиза антипиреновых композиций, применяемых для модифицирования полимерных матриц, образцы композиций антипиренов прогревали в муфельной печи в фарфоровых тиглях в течение 30 мин при температуре от 150 до 500 °С с интервалом 50 °С.

Потерю массы антипирена определяли гравиметрически на аналитических весах ВРЛ-200 с погрешностью $\pm 0,05$ мг. В каждом случае фиксировали изменение массы, объема и структуры исследуемой композиции, поскольку весьма важными характеристиками антипиренов являются не только выделение летучих ингибиторов горения в газовую фазу, но образование минеральных скелетов и карбонизированных структур, изолирующих твердую фазу.

ДТА-анализ проводили на дериватографе «Термоскан-2» («ГРАНАТ», Россия) в среде кислорода, при скорости нагрева образца 10 град/мин, максимальная температура нагрева — 800 °С.

Результаты исследования

В результате проведенных исследований установлено, что введения от 10 до 20 мас.% любой из

изученных огнезащитных композиций в расплав ПА6 недостаточно для должного обеспечения огнезащиты полиамидных материалов (пластины композитного полимера сгорают полностью после первого поджигания, а растекание их начинается еще до отнятия пламени горелки). Выяснено, что даже 30 мас.% некоторых антипиреновых композиций в ПА6 недостаточно для должного обеспечения огнезащиты полученных материалов (образцы продолжают гореть после первого поджигания, происходит растяжение образца, а также каплепадение с зажигом ваты (АН-3, Pekoflam TC 503, Pekoflam TC 203, JLS APP 101)). Все остальные образцы с добавлением 30 мас.% огнезащитных композиций в матрицу (АН-1, АН-2, Exolit AP 760, Exflam APP 201, Pekoflam TC 303, PNP 1D) выдерживали по 2–3 поджигания, не поддерживали самостоятельного горения и затухали после отнятия пламени через 3–5 секунд, что соответствует категории устойчивости к горению ПБ-0 [9] (табл. 3). Из двух отечественных антипиреновых композиций АН-1 и АН-2 наилучшие показатели огнестойкости ПА6 достигнуты с композицией АН-1; при этом они обе не уступают зарубежным аналогам (Exolit AP 760, Exflam APP 201, Pekoflam TC 303, PNP 1D), стоимость которых в 3–4 раза выше.

Таблица 3 — Характеристика огнестойкости полиамида 6 с добавкой 30 мас.% антипирена
Table 3 — Fire tests of PA-6 with 30% by mass of flame retardants

Композиция	Первое поджигание				Второе поджигание				Примечание
	t ₁ горения, с	t падения капли, с	Растекание образца	Зажигает ли вату	t ₂ горения, с	t падения капли, с	Растекание образца	Зажигает ли вату	
ПА6	5	1, 2, 3, 4, 5	+	+	∞	∞	+	+	Плавится, тянется, капает, горит постоянно
АН-1	–	–	–	–	–	–	–	–	Немного вспучивается
АН-2	–	–	–	–	–	–	–	–	Немного вспучивается
АН-3	18	11, 18	+	+	Горение продолжается до полного выгорания				
Exolit AP 760	5	–	–	–	–	–	Незначительное растекание	–	
Exflam APP 201	5	–	–	–	5	2, 3, 5	+	+	Пламя обрывается с каплей
Pekoflam TC 503	8	8	+	+	Горение продолжается до полного выгорания				
Pekoflam TC 303	–	–	–	–	–	–	–	–	
Pekoflam TC 203	3	3	+	+	1, 2	1, 2	+	+	
PNP 1D	8	–	–	–	1	1	+	–	
JLS APP 101	6	6	+	+	1, 2	1, 2	+	+	Капли падают до отнятия горелки

При этом обнаружено, что комплексные аммонийные и полимерные металлофосфаты с температурами начала разложения свыше $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, предположительно перспективны для введения в тугоплавкие полимеры, в том числе ПА6, имеющий температуру плавления $\approx 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, не демонстрируют наилучших результатов по повышению огнестойкости полиамидной матрицы, поскольку обеспечивают огнезащиту только при высоких концентрациях и не всегда предотвращают растекание и деформацию композиционного материала. В то же время огнезащитные композиции АН-1 и АН-2 оказались значительно более эффективными. Начало расщепления — $110\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$, начало активного выделения газов — $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 1), причем при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ теряется до 10 и 12,5 мас.% азота и фосфора соответственно [9]. Несмотря на несовпадение температур плавления с ПА6, АН-1 и АН-2 не только обеспечивают высокую огнестойкость полимера уже при концентрации ~ 25 мас.%, но и полностью исключают его растекание и каплепадение. Таким образом, можно предположить, что в процессе совместного расплавления ПА6 и аморфных аммонийных металлофосфатов помимо механического диспергирования происходят и химические превращения, приводящие к получению композиционного материала. Причем выделение летучих соединений азота и фосфора из частично разлагающейся в процессе вальцевания легкоплавкой огнезащитной композиции интенсифицирует эти процессы и предотвращает усиленную карбонизацию антипирена.

При исследовании потери массы отечественными замедлителями горения в процессе их термодеструкции при различных температурах было обнаружено, что скорость потери массы антипиренами АН-2 и АН-3 при $T \leq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже, чем АН-1 (рис. 1).

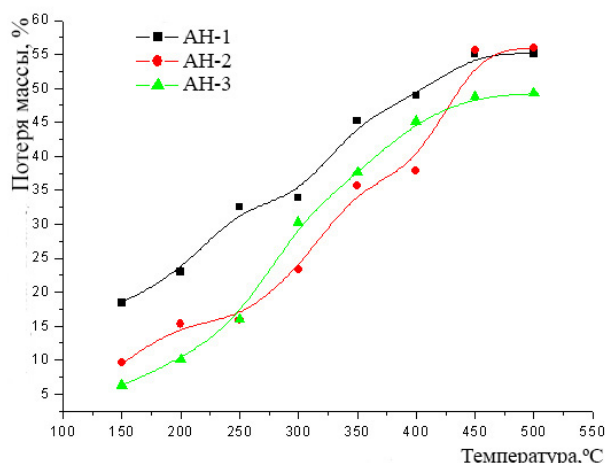


Рисунок 1 — Зависимость потери массы отечественными замедлителями горения от температуры нагрева
Fig. 1 — Dependence of mass loss by domestic flame retardants on calcination temperature

Однако при дальнейшем подъеме температуры уменьшение массы композиции АН-2 интенсифицируется и при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ она в среднем составляет 55,9%, что практически не отличается от

значения потери массы композицией АН-1 (рис. 1). Уменьшение массы композиции АН-3 происходит менее интенсивно, при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ она в среднем составляет 49,3%.

Следует отметить, что для замедлителей горения АН-1 и АН-2 кривые потери массы к $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ практически выходят на плато, что означает завершение выделения газообразных продуктов их разложения. Для композиции АН-3 завершение процесса разложения происходит уже при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 1).

Таким образом, результаты гравиметрических исследований свидетельствуют, что огнезащитные композиции АН-1 и АН-2 при термодеструкции выделяют приблизительно одинаковое количество летучих компонентов, но с различной скоростью в разных интервалах температур. Композиция АН-3 выделяет значительно меньшее количество летучих соединений. Эти данные находятся в соответствии с наблюдениями за изменениями структуры и объема исследуемых композиций. Следует подчеркнуть, что потеря массы огнезащитными композициями может происходить не только за счет выделения газообразных веществ, но и путем механического уноса потоком газов мелких твердых частиц (сажи). Однако этот унос вряд ли значителен по сравнению с количеством газовой фазы.

При исследовании потери массы антипиренами зарубежного производства в процессе их термодеструкции при различных температурах обнаружено, что ряд этих замедлителей горения выделяют значительно меньшее количество летучих компонентов, чем композиции АН-1 и АН-2 (рис. 2). Кроме того, выделение газов из всех этих замедлителей горения начинается только при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, тогда как наиболее эффективные АН-1 и АН-2 к этому моменту выделяют уже 35% и 16% летучих веществ соответственно. Следовательно, можно предположить, что очень важным в механизме ингибирования горения ПА6 неорганическими антипиренами является взаимодействие полимерной матрицы с расплавом самого замедлителя горения и выделение ингибиторов горения в газовую фазу при низких температурах, (рис. 1, 2).

В связи с этим провели детальное исследование особенностей изменения объема и структуры неорганических огнезамедлительных композиций при термолитезе. Установлено, что исследуемые композиции по мере нагревания ведут себя неидентично. По всей вероятности, огнезащитная эффективность исследованных замедлителей горения также должна быть различной в отдельных интервалах температур и по отношению к полимерным матрицам различной химической природы. Так, при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ для композиции АН-1 происходит заметное необратимое вспучивание, объем ее увеличивается приблизительно в два раза (рис. 3, а). Образец после нагревания представляет собой хрупкую пористую массу. Объем композиции АН-2 при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ практически не изменяется, но замедлитель горения затвердевает и становится неоднородным, (рис. 3, б), что может

быть следствием начала подплавления легкоплавких компонентов смеси и склеивания расплавом твердых частиц.

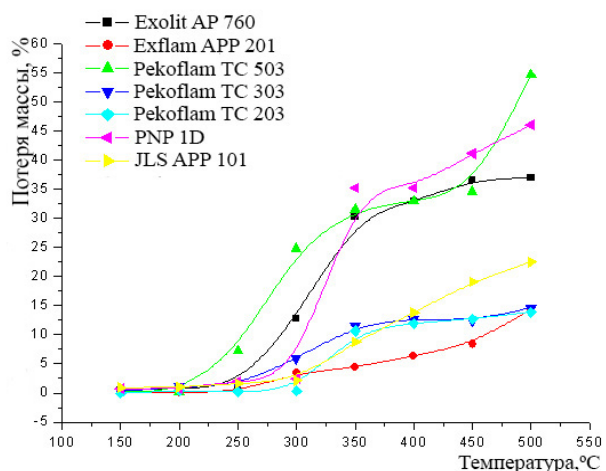


Рисунок 2 — Зависимость потери массы зарубежными замедлителями горения от температуры нагрева

Fig. 2 — Dependence of mass loss by foreign flame retardants on calcination temperature

При нагреве до 150 °C композиции АН-3, Exolit AP 760, Exflam APP 201, Pekoflam TC 503, Pekoflam TC 303, Pekoflam TC 203, PNP 1D, JLS APP 101 не

изменяются. Все восемь композиций сохранили

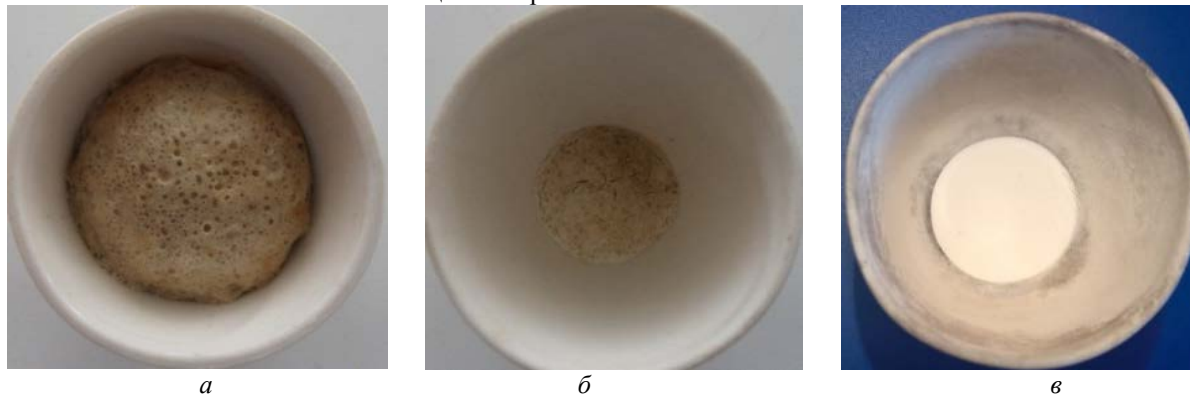


Рисунок 3 — Композиции АН-1 (а), АН-2 (б), Pekoflam TC 303 (в) после нагрева при температуре 150 °C (30 мин)

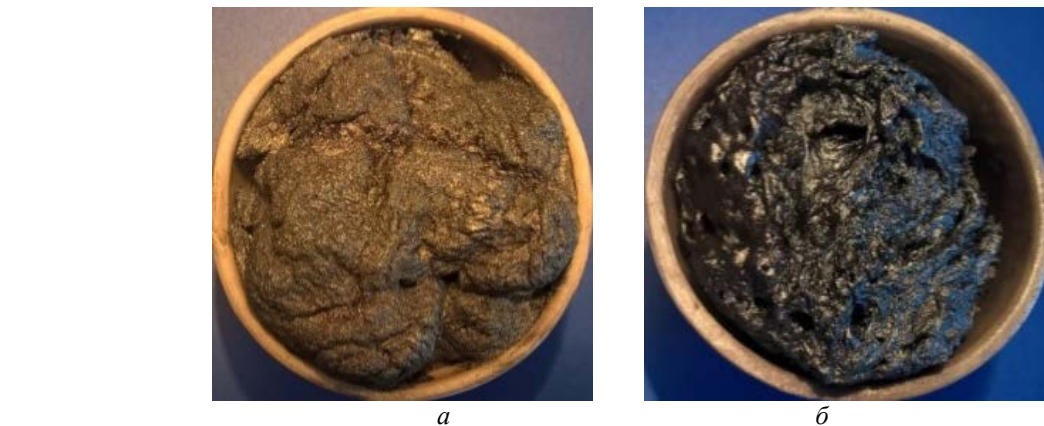


Рисунок 4 — Композиции Pekoflam TC 503 (а) и Pekoflam TC 303 (б) после нагрева при температуре 300 °C (30 мин)

прежний цвет, объем, однородность, подплавление и вспучивание отсутствует (рис. 3, в).

При дальнейшем повышении температуры до 300 °C композиции Pekoflam TC 503 и Pekoflam TC 503 вспениваются с выделением значительного количества летучих компонентов (рис. 4 а, б) и существенно карбонизируются.

Композиции Exflam APP 201, Pekoflam TC 203, PNP 1D, JLS APP 101 спекаются и почти не изменяются в объеме, темнеют до серого цвета и становятся упруго-эластичными. Плавление и вспучивание этих композиций не наблюдается.

По мере термического разложения в интервале температур 300–500 °C плотные спеченные композиции Pekoflam TC 203, JLS APP 101, Exflam APP 201 превращаются в вязкие жидкости. Композиции Exolit AP 760, Pekoflam TC 503, PNP 1D вспениваются с выделением газовой фракции только при довольно высоких температурах (400–450 °C) и формируют упругие твердые пены (рис. 5, а, б).

Быстро вспенившиеся легкоплавкие эффективные огнезащитные составы АН-1 и АН-2 по мере дальнейшего прокалывания до 500 °C либо усыхают до карбонизированных рыхлых хлопьев, либо преобразуются в кораллоподобные минеральные каркасы (рис. 6, а, б).

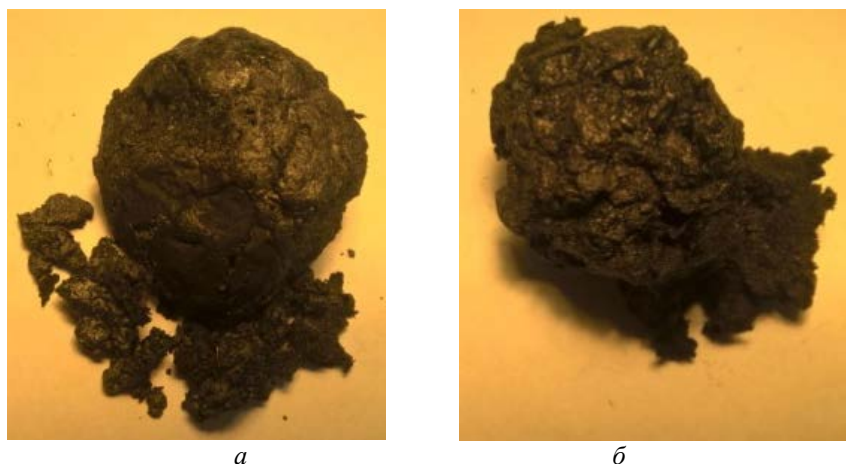


Рисунок 5 — Композиции Exolit AP 760 (а) и Pekoflam TC 503 (б) после нагрева при температуре 400 °С (30 мин)
 Figure 5 — Compositions of Exolit AP 760 (a) and Pekoflam TC 503 (b) after calcination at a temperature of 400 °C (30 min)



Рисунок 6 — Композиция AN-1 (а) и AN-2 (б) после нагрева при температуре 500 °С (30 мин)
 Fig. 6 — Composition of AN-1 (a) and AN-2 (b) after calcination at a temperature of 500 °C (30 min)

Для всех других огнезащитных композиций (АН-3, Exolit AP 760, Exflam APP 201, Pekoflam TC 503, Pekoflam TC 303, Pekoflam TC 203, PNP 1D, JLS APP 101) формирование объемных минеральных каркасов не характерно. Из них композиции Exolit AP 760, Exflam APP 201, Pekoflam TC 303, PNP 1D отличаются превращением в карбонизированные плотные структуры и именно они проявляют огнезащитную эффективность по отношению к ПА6. Тогда как все прочие замедлители горения (АН-3, Pekoflam TC 503, Pekoflam TC 203, JLS APP 101), которые практически не изменяются в объеме или усыхают, не демонстрируют огнезащитной эффективности по отношению к ПА6.

Исследование тепловых эффектов превращений, протекающих при термоллизе неорганических огнезащитных композиций, показало, что для наиболее эффективной композиции АН-1 плавление и деструкция достаточно сложны и многостадийны: преобразования начинаются уже при ~100 °С, при 200 °С наблюдается ярко выраженный эндотермический пик (рис. 7, кривая 1). Сопоставление с результатами гравиметрических исследований и превращениями в процессе прокаливания позволяет предположить, что, вероятно, выделение летучих соединений азота и фосфора из разлагающейся в процессе нагревания легкоплавкой огнезащитной композиции АН-1 предотвращает деструкцию полимера, блокируя радикальные процессы в газовой

фазе. Однако, эта легкоплавкая композиция не подходит для применения в производственных условиях переработки полимера.

Для композиции АН-2, также эффективной по отношению к огнезащите ПА6, эндотермический пик смещен к 355 °С, и в ~2 раза меньше по теплопоглощению (рис. 7, кривая 2). Кривая ДТА для композиции АН-2 характеризуется наличием экзотермического пика при 650 °С, по всей вероятности, соответствующего формированию минерального скелета и постепенной кристаллизации остаточной массы композиции. Композиция Pekoflam TC 303, также достаточно эффективная по отношению к огнезащите ПА6, характеризуется эндотермическим пиком при 370 °С; причем, несмотря на различие температур плавления и разложения, обе композиции (АН-2 и Pekoflam TC 303) выделяют при разложении существенное количество газов и формируют вспененные твердые структуры. Огнезащитные композиции Pekoflam TC 203 и JLS APP 101, эндотермическая деструкция которых смещена к 400 °С (рис. 7, кривые 4, 5), характеризуются большим теплопоглощением, чем композиция АН-2, однако довольно высокие температуры деструкции в сочетании с их полной карбонизацией при незначительном выделении летучих продуктов и отсутствием кристаллизации минерального скелета, очевидно, являются причиной их низкой огнезащитной эффективности по отношению к ПА6.

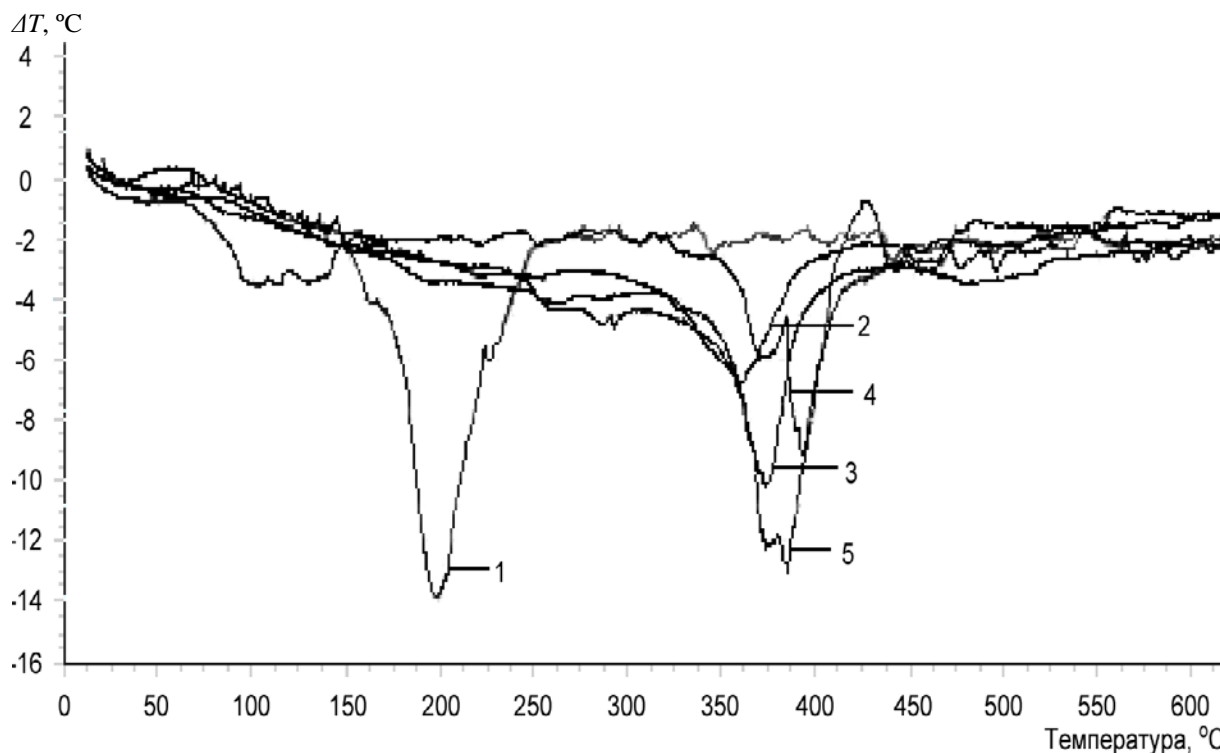


Рисунок 7 — Кривая ДТА огнезащитных композиций: 1 — АН-1, 2 — АН-2, 3 — Pekoflam TC 303, 4 — Pekoflam TC 203, 5 — JLS APP 101
 Fig. 7 — Curves DTA of flame retardant compositions: 1 - AN-1, 2 - AN-2, 3 - Pekoflam TC 303, 4 - Pekoflam TC 203, 5 - JLS APP 101

По всей видимости, активное поглощение тепла огнезащитной композицией при температуре, близкой к температуре плавления полимера, препятствует плавлению и разложению полиамида с выходом горючих продуктов его деструкции в газовую фазу.

Заключение

Установлено, что термодеструкция замедлителей горения АН-1, АН-2, Exolit AP 760, Exflam APP 201, Pekoflam TC 303, PNP 1D проходит в различных диапазонах температур, при этом для них наблюдается одновременное выделение значительного количества ингибиторов горения в газовую среду и формирование минеральных вспененных структур типа пемзы или карбонизированной упругой твердой пены. Эти композиции проявляют наивысшую эффективность по отношению к огнезащите ПАб и обеспечивают для модифицированного композиционного материала стойкость к горению категории ПВ-0. Композиции АН-3, Pekoflam TC 503, Pekoflam TC 203, JLS APP 101, преимущественно твердофазного действия, для которых характерно только формирование минеральных образований без существенного выделения газов, огнезащитной эффективностью по отношению к ПАб не обладают.

Полученные данные свидетельствуют о сложных процессах структурообразования в огнезащитной микрокомпозиционной матрице, связанных, видимо, с формированием пространственно-сеточных структур и минеральных каркасов в процессе кристаллизации расплава ПАб и замедлителя горения. Таким образом, несмотря на то, что все иссле-

дованные композиции представляют собой аммонийные металлофосфаты и полифосфаты, способ их синтеза, состав (соотношение азота и фосфора в соли) оказывают существенное влияние на их термодеструкцию, способ физико-химического взаимодействия с полимерной матрицей и, соответственно, огнезащитную эффективность в различных температурных интервалах. Исходя из полученных результатов, можно предположить, что в случае наиболее огнестойких образцов модифицированного ПАб действуют два механизма прекращения горения: воздействие замедлителя горения на формирование каркасообразующих структур в конденсированной фазе и ингибирование радикальных процессов в газовой фазе.

Отечественные композиции АН-1 и АН-2, которые достаточно низкоплавки по сравнению с импортными аналогами, не только полностью соответствуют вышеуказанным требованиям, обеспечивая композиционному материалу категорию стойкости к горению ПВ-0, но и значительно более экономичны.

Литература

1. Костюченко М. А., Ревяко М. М. Влияние триазинового и неорганического фосфорного ингибиторов горения на эксплуатационные свойства и стойкость к горению стеклонаполненного полиамида 6 // Весці НАН Беларусі, 2013. № 2. С. 21–24.
2. Богданова В. В. Огнегасящий эффект замедлителей горения в синтетических полимерах и природных горючих материалах // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст. под ред. О. А. Ивашкевича. Минск: БГУ, 2003. С. 344–375.
3. Неханов С. А., Пименов В. П. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония. Литературный обзор // Пожаровзрывобезопасность,

2010. №8. С. 11–58.
4. Песецкий С. С., Юрковски Б., Давыдов А. А. Полиамидные нанокompозиты пониженной горючести // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: труды конф. Мн., 2011. С. 184–193.
 5. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ошмян В. Г. и др. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 238 с.
 6. Баженов С. Л. Полимерные композиционные материалы: прочность и технология. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 352 с.
 7. Богданова В. В., Кобец О. И. Синтез и физико-химические свойства фосфатов двух- и трехвалентных металлов-аммония (обзор) // Журнал прикладной химии, 2014. Т. 83. Вып. 10. С. 1385–1399.
 8. ГОСТ 28157-89. Пластмассы. Методы определения стойкости к горению. Введ. 1990-01-07. М.: Издательство стандартов, 1989. 10 с.
 9. Богданова В. В. и др. Огнезащита полиамидных полимеров безгалогенными антипиренами с получением микрокомпозиционной матрицы // Проблемы обеспечения безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций: сб. трудов II Всероссийской научно-практической конференции. Ч. 1. Воронеж: Воронежский институт ГПС МЧС России, 2013. С. 403–407.
 - Minsk: BGU., 2003, pp. 344–375.
 3. Nekhanov S. A., Pimenov V. P. Fiziko-khimiya vspenivayushchikhся ognezashchitnykh pokrytiy na osnove polifosfata ammoniya. Literaturnyy obzor [Physical chemistry of foaming fire-proof coatings based on ammonium polyphosphate. Literature review]. *Pozharovzryvobezopasnost'* [Fire and explosion safety], 2010, no. 8, pp. 11–58.
 4. Pesetskiy S. S., Yurkovski B., Davydov A. A. Poliamidnye nanokompозиты ponizhennoy goryuchesti [Polyamide nanocomposites of reduced flammability]. *Himicheskie reaktivy, reagenty i processy malotonnazhnoy himii: Trudy konf.* [Chemical reagents, reagents and processes of low-tonnage chemistry: proc. conf.], Minsk, 2011. pp. 184–193.
 5. Berlin A. A., Vol'fson S. A., Oshmyan V. G. *Printsiipy sozdaniya kompozitsionnykh materialov* [Principles of creating composite materials]. Moscow: Khimiya Publ., 1990. 238 p.
 6. Bazhenov S. L. *Polimernye kompozitsionnye materialy: prochnost' i tekhnologiya* [Polymer composite materials: strength and technology]. Dolgoprudny: Intellect Publ., 2010. 352 p.
 7. Bogdanova V. V., Kobets O. I. Sintez i fiziko-khimicheskie svoystva fosfatov dvukh- i trekhvalentnykh metallov-ammoniya (obzor) [Synthesis and physicochemical properties of phosphates of two- and trivalent metal-ammonium (review)]. *Zhurnal prikladnoy himii* [Journal of Applied Chemistry], 2014, Vol. 83, no.10, pp. 1385–1399.
 8. GOST 28157-89. Plastmassy. Metody opredeleniya stoykosti k gorenuyu [GOST 28157-89. Plastics. Methods for determination of resistance to combustion.]. Mosrow: Izdatel'stvo standartov, 1989. 10 p.
 9. Bogdanova V. V. Ognезashchita poliamidnykh polimerov bezgalogennymi antipirenamy s polucheniem mikrokompozitsionnoy matritsy [Fire protection of polyamide polymers with halogen-free flame retardants to obtain a microcomposition matrits]. *Sb. trudov II Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsi "Problemy obespecheniya bezopasnosti pri likvidatsii posledstviy chrezvychaynykh situatsiy. Chast' 1"* [proc. of the II All-Russian Scientific and Practical Conference "Problems of Ensuring Security in Eliminating the Consequences of Emergencies". Part 1]. Voronezh, 2013, pp. 403–407.

References

Поступила в редакцию 25.10.2017

© О. В. Рева, Д. В. Криваль, 2018