

УДК 678.072

*А.И. Ткачук¹, И.В. Терехов¹, Е.А. Афанасьева¹***РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ АНТИПИРЕНЫ
ДЛЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ. Часть 1**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-41-48

В первой части статьи рассмотрен механизм горения полимерных материалов и приведены традиционные и новые перспективные реакционноспособные добавки (антипирены) для эпоксидных смол на основе галогенированных и фосфорорганических соединений, способствующие снижению горючести получаемых из них материалов различного назначения без значительного снижения их теплостойкости и механических свойств. В частности, описан широкий спектр соединений на основе фосфатов и производных 9,10-дигидро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксида. Показаны влияние этих добавок и механизм их действия.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, модификация, антипирены, стойкость к горению, функциональные группы, фосфорорганические соединения.

*A.I. Tkachuk¹, I.V. Terekhov¹, E.A. Afanaseva¹***REACTIVE TYPE FLAME RETARDANTS
FOR EPOXY RESINS. Part 1**

The first part of the paper considers the combustion mechanism of polymer materials and the widely used traditional and new promising halogenated and organophosphorus reactive type flame retardants for epoxy resins, which contribute to reducing the combustibility of polymer materials for various purposes without significantly reducing their heat resistance and mechanical properties are given. In particular, a wide range of compounds based on phosphates and derivatives of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide are described. The effects of these additives and their mechanism of action are shown.

Keywords: epoxy resins, modification, flame retardants, resistance to burning, functional groups, organophosphorus compounds.

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

Введение

Полимеры и материалы на их основе благодаря своим уникальным свойствам заняли передовые позиции и стали материальным фундаментом современной цивилизации. Зачастую изделия из них могут длительное время противостоять различным видам нагрузок или не разлагаться под воздействием разнообразных агрессивных сред, при этом они значительно легче металлов. В настоящее время синтетические полимерные материалы [1–4] активно применяются в авиации, радиоэлектронике, строительстве, быту, спорте, индустрии развлечений, поэтому многие химические концерны вкладывают значительные денежные средства в разработку новых рецептур и технологий их создания. Однако большинство таких материалов обладает одним существенным недостатком – повышенной горючестью [5–7]. Будучи органическими по своей природе, полимерные материалы являются потенциальными источниками возникновения

и распространения пожара, а также проявления опасных его факторов, приводящих к гибели людей и материальному ущербу. В связи с этим в различных отраслях промышленности, в особенности в строительной, транспортной, авиакосмической, и в области микроэлектроники все более остро встает вопрос о получении полимеров с пониженной горючестью [8–10]. Создание специальных добавок, антипиренов, уменьшающих горючесть полимеров, а также снижающих выделение дыма и токсичных выбросов, – одна из основных задач при разработке и применении новых композиционных материалов. При этом ввиду значительного распространения в гражданской сфере эпоксидных смол [11–13] в современном материаловедении решение вопроса о снижении горючести материалов на их основе стоит очень остро.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» комплексной научной проблемы 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [14].

Механизм горения полимеров

Одним из самых эффективных методов снижения горючести полимерных материалов является введение в их состав специальных добавок – антипиренов. Для понимания принципов действия антипиренов и, соответственно, упрощения их разработки необходимо знать механизм горения полимеров. Обычно натуральные и синтетические полимеры, являясь органическими веществами, при приложении к ним достаточного тепла начинают разлагаться с выделением легко воспламеняющихся низкомолекулярных летучих веществ (процесс пиролиза) [15]. При определенной концентрации таких веществ в смеси с воздухом и достаточно высокой температуре (350–500 °С) может произойти возгорание. При наличии источника огня или искры такая газовая смесь может начать гореть и при более низких температурах. Если образовавшееся пламя будет выделять достаточное для поддержания скорости разложения полимера количество тепла, при котором будет обеспечиваться необходимая для дальнейшего горения концентрация легко воспламеняющихся летучих веществ (или «топлива»), то образуется цикл самоподдерживающегося горения. Соответственно, при горении полимерный материал выступает в качестве топлива для пламени, а само горение полимера является сложным физико-химическим процессом, включающим несколько этапов, схематично изображенных на рис. 1.

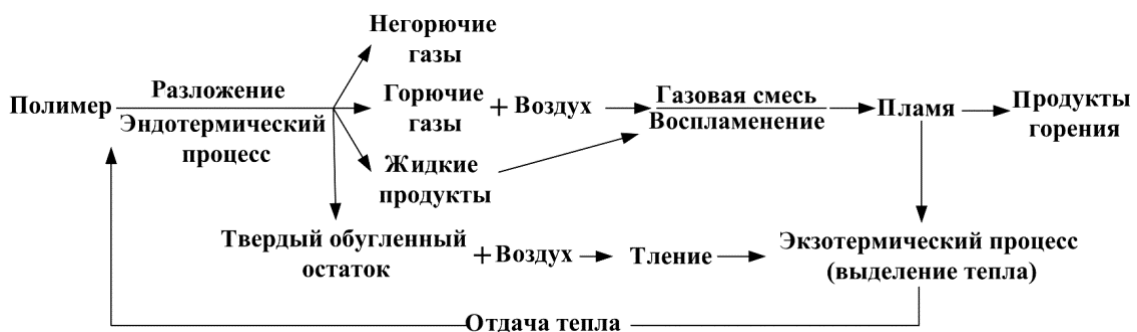


Рис. 1. Схематическое изображение этапов процесса горения полимеров

Изначальный нагрев полимера происходит из-за внешнего источника тепла, например от радиационного излучения, трения или открытого пламени, и в дальнейшем поддерживается, как видно из схемы, в основном благодаря обратной отдаче тепла от процесса горения. Этот нагрев нужен для начала процесса разложения полимера

(пиролиза), являющегося эндотермическим процессом, т. е. идущим с поглощением тепла, так как для разрушения химических связей внутри органических молекул полимера необходимо приложить достаточно много энергии (200–400 кДж/моль). Помимо горючих продуктов, при разложении образуются негорючие газы и твердый обугленный остаток – кокс, который мало задействован в дальнейшем процессе горения, но важен с точки зрения снижения горючести полимеров.

Зная эти принципы, можно разрабатывать условия, при которых полимерные продукты будут менее подвержены воспламенению и поддержанию горения. Данный феномен называется снижением горючести, или пламегашением (flame-retardant). Упростив схему до ключевых моментов, можно выделить основные пути снижения горючести полимерных материалов (рис. 2):

- изменение процесса термического разложения полимеров с целью уменьшения количества выделяющихся горючих летучих веществ и одновременного увеличения количества образующегося трудновоспламеняющегося коксового остатка (угля), который выступает в качестве барьера между материалом и пламенем (путь «а»);
- изоляция пламени от доступа кислорода/воздуха (путь «б»);
- введение в состав полимерного материала (или в его структуру) соединений, содержащих атомы хлора или брома, которые будут высвобождаться при температурах, близких к температурам воспламенения. Атомы хлора, и особенно атомы брома, являются очень эффективными ингибиторами (замедлителями) горения (путь «в»);
- уменьшение обратной отдачи тепла от пламени к полимеру или уменьшение количества выделяющегося тепла до таких низких значений, при которых не может поддерживаться горение, для предотвращения дальнейшего разложения материала. Этого можно достичь введением поглотителей тепла, которые либо разлагаются эндотермически, либо при приложении пламени создают барьер для дальнейшего распространения тепла, например кокс или вспененное покрытие (путь «г»). Вспененный кокс является лучшим вариантом за счет более эффективного снижения теплопроводности;
- создание по своей природе трудногорючих полимерных систем.

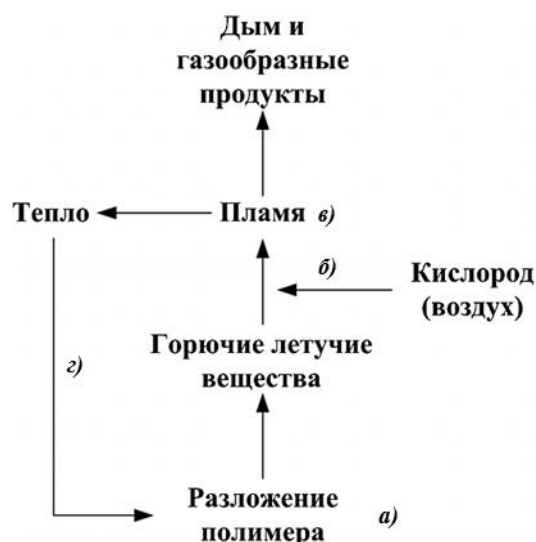


Рис. 2. Схематическое изображение самоподдерживающегося цикла горения полимеров и потенциальные пути (а–г) снижения горючести

В мировой практике в соответствии с этими путями снижения горючести полимерных материалов разработаны различные добавки, способствующие получению

пожаробезопасных полимерных систем [5, 8, 15]. Однако многие из этих антипиренов являются гетерогенными добавками. Например, самые распространенные антипирены – гидроксид алюминия ($Al(OH)_3$), гидроксиды и карбонаты магния и/или некоторые галогенированные соединения. У таких добавок есть существенный недостаток – они часто плохо совмещаются с полимерами и, находясь в отдельной фазе, существенно снижают механические свойства исходной полимерной матрицы. Вследствие этого данные антипирены редко находят применение в материалах для сильно нагруженных конструкций. Для решения указанной проблемы разрабатывают антипирены с реакционноспособными группами, которые могут встроиться в структуру полимерной матрицы с помощью химических связей и повысить ее стойкость к горению без значительного снижения механических свойств [5, 8].

Реакционноспособные антипирены для эпоксидных смол

Судя по названию, реакционноспособные антипирены для эпоксидных смол должны содержать в своем составе эпоксидные, аминные, ангидридные, фенольные, изоцианатные или другие реакционноспособные по отношению к оксирановому циклу группы для того, чтобы иметь возможность при отверждении эпоксидных смол образовывать химические связи с сеткой полимерной матрицы и тем самым встраиваться в структуру конечного материала.

К наиболее распространенным антипиренам данного типа относятся нашедшие широкое применение и используемые до сих пор [5, 16–18] галогенированные эпоксидные смолы (например, марки УП-631 на основе тетрабромбисфенола А, аналоги которого широко используются в разных странах), хлорсодержащая смола ЭХД (N', N' -тетраглицидил-3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан), бромсодержащие многофункциональные составы и активные разбавители, например BREN-S, BRES-105, BROС и др. на основе глицидиловых эфиров бромированных новолачных фенолформальдегидных смол или моноглицидиловые эфиры различных бромфенолов от компании Nippon Kayaku (Япония) и пр. Галогенированные соединения действуют по следующему механизму – они подавляют реакции, происходящие в газовой фазе в пламени, тем самым снижая тепловыделение и эффективность горения [15].

Горение является цепным радикальным процессом, а введение атомов галогенов способствует сильному снижению энергии образующихся радикалов и ускорению их нейтрализации. Однако образующиеся при этом газы являются ядовитыми, что сильно ограничивает применение таких добавок в сферах, связанных с непосредственным нахождением поблизости людей. Частично с этой проблемой помогает справиться триоксид сурьмы, который уменьшает необходимое количество галогенированных соединений за счет увеличения их эффективности (синергический эффект). Продукты реакции триоксида сурьмы с галогенированными соединениями быстрее выходят в газовую фазу и эффективнее нейтрализуют образующиеся при горении радикалы. Однако введение такой добавки увеличивает количество образующегося дыма, продлевает тление, уменьшает механические свойства и иногда ускоряет радикальное старение полимеров.

Ввиду указанных ранее фактов и с учетом того, что исходные бромированные и хлорированные соединения и методы их синтеза могут оказывать значительный токсикологический эффект [19], применение антипиренов на их основе в последние годы сильно ограничивается. Однако в настоящее время ведутся работы, доказывающие, что многие бромсодержащие соединения не опасны и находятся в связанном виде при использовании с эпоксидными смолами [19, 20], поэтому эти ограничения заставляют ученых активно разрабатывать новые безгалогенные антипирены.

Среди альтернативных безгалогенных антипиренов одними из главных являются функционализированные фосфорорганические соединения. В качестве функциональных групп могут выступать эпоксидные, аминные, фенольные и другие группы, способные к реакции с эпоксидными смолами или их отвердителями с образованием ковалентных связей в процессе совмещения или отверждения композиции. Большинство органических и неорганических фосфорсодержащих добавок действует следующим образом: при повышенных температурах и горении они образуют твердый слой (кокс) на поверхности полимера с образованием сшитых структур. Твердый коксовый остаток формируется за счет образования полифосфорной кислоты и реакции карбонизации с выделением воды, которая также способствует снижению горючести за счет разбавления образующихся газов [5, 15].

Самое широкое распространение среди таких фосфорорганических соединений получили различные реакционноспособные фосфаты и фосфонаты – эфиры фосфорной и фосфористых кислот. Так, например, диглицидиловые эфиры фенолфосфористой и пропилфосфористой кислот проявили себя как прекрасные сореагенты с эпоксидными смолами, особенно для процессов жидкостного формования изделий [21, 22]. Подобные соединения также можно получать реакцией различных эпоксидных смол с ангидридами фосфористой кислоты.

В начале XXI в. был представлен коммерчески доступный олигомер на основе ароматического фосфоната, представленного на рис. 3. Из-за наличия фенольных групп он может быть использован как отвердитель эпоксидных смол, при этом содержит 17,5% (по массе) фосфора, что делает его высокоэффективным антипиреном [23, 24]. Олигомер может быть использован как отдельно, так и совместно с другими антипиренами. Помимо фенольных групп, учеными разработаны добавки схожего строения с эпоксидными и аминными группами, способными выступать как сореагенты или отвердители эпоксидных композиций [8].

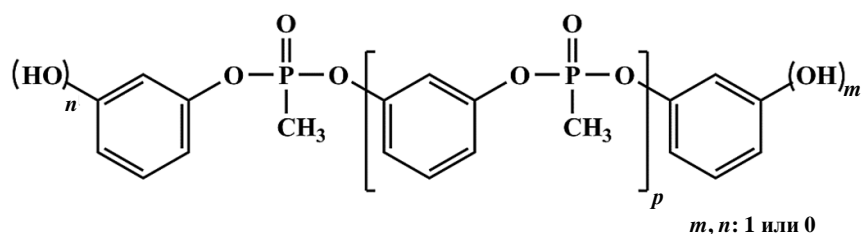


Рис. 3. Коммерчески доступный олигомер на основе фенолфосфонатов фирмы Fyrol PMP

Компания DOW [25] предлагает альтернативный подход, заключающийся в использовании эфиров фосфористых кислот, например циклического дифосфоната, полученного из триметилпропана и диметилметилфосфоната, с катализаторами, способствующими реакции этих эфиров с эпоксидными смолами с образованием новой эфирной связи. В общем случае реакцию диалкил- или диарилфосфатов можно представить схемой, показанной на рис. 4 [26]. Обычно реакцию проводят при отверждении эпоксидной смолы.

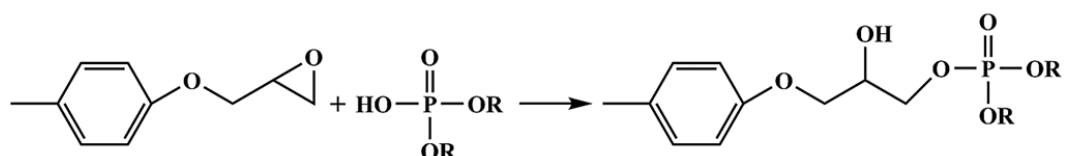


Рис. 4. Модификация эпоксидной смолы диалкил(или арил)фталатом, R: Me, Et, Bu, Ph

Интересным является фосфамидный вспучивающийся агент, предложенный авторами в работе [27], которые не стремились получить новый фосфат или фосфонат, а синтезировали новый органический амид на основе 2-хлоро-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфина-2-оксида и 2-аминобензотиазола, способный отверждать эпоксидные смолы. Он снижает термостойкость эпоксидных составов, но при этом значительно повышает их стойкость к горению (класс V-0 по тесту UL-94 и кислородный индекс 28,3%) и механические свойства образующейся композиции.

Одна из проблем использования фосфатов и фосфонатов – то, что они обладают большей полярностью и более чувствительны к гидролизу, чем обычные компоненты эпоксидных композиций, так как связи С–О–Р и Р–О–Р в них не являются гидролитически устойчивыми. После гидролиза композиции поглощают еще больше влаги, что ухудшает свойства всего материала. Из-за пластифицирующего эффекта такие соединения также могут снижать температуру стеклования материала, что является важным во многих областях применения эпоксидных смол. Ввиду этого индустриальными и академическими институтами разрабатываются альтернативные фосфорорганические соединения.

Другим популярным фосфорорганическим антипиреном является 9,10-дигидро-9-окса-10-фосафенантрен-10-оксид (DOPO), структура которого представлена на рис. 5, и его производные [28–30].

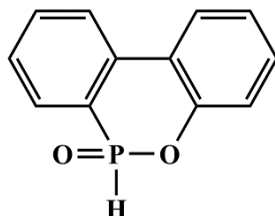


Рис. 5. Структура 9,10-дигидро-9-окса-10-фосафенантрен-10-оксида

Антипирен DOPO – циклический гидрофосфинат, полученный из о-фенилфенола и трихлорида фосфора. Изначально он был разработан для получения полиэфирных текстильных волокон. Предполагается, что этот антипирен действует по другому механизму, так как при горении становится подвижным и легколетучим фрагментом, содержащим фосфор. Этот фрагмент при попадании в пламя сильно уменьшает активность образующихся радикалов.

В эпоксидных смолах используется связь Р–Н, которая при правильном катализе, например с четвертичными фосфониевыми солями, может реагировать с эпоксидными группами. Изначально композиции на основе DOPO делали с таким расчетом, что он будет встраиваться в полимерную матрицу при отверждении, но позже было обнаружено, что лучше проводить реакцию с эпоксидными смолами заранее и использовать образующийся аддукт при получении композиции [31]. Поскольку антипирен DOPO является монофункциональным соединением и реагирует с одной эпоксидной группой, обычно проводят его реакцию с многофункциональными смолами с достижением 2–3% (по массе) атомов фосфора в составе. Этот антипирен получил также широкое распространение при использовании совместно с гидроксидом алюминия. В последнее время из него получают эпоксидсодержащие производные реакцией с диолами и последующей реакцией с эпихлоргидрином для получения глицидиловых эфиров [32, 33]. Помимо этого, на основе антипирена DOPO синтезированы различные отверждающие агенты для эпоксидных смол с фенольными, ангидридными, кислотными и аминогруппами [34–37], а также аддукты, способные инициировать анионную полимеризацию эпоксидных смол и выступать в качестве латентных отверждающих систем [38]. Интересным является тот факт, что включение участков данной молекулы в цепь

отвержденной эпоксидной смолы также повышает термостойкость последней, что благотворно влияет на ее стойкость к горению.

Заключения

Использование реакционноспособных антипиренов позволяет получать стойкие к горению полимерные композиции с повышенными физико-механическими и зачастую термическими характеристиками. В связи с этим, начиная со второй половины прошлого века, в мире с каждым годом выходит все большее количество публикаций и патентов, посвященных использованию подобных добавок. При этом безгалогенные добавки особенно интересны, так как при их использовании получают продукты, которые выделяют при горении меньше токсичных веществ, при этом их производство зачастую является более экологически чистым. Одни из самых распространенных безгалогенных добавок – различные органофосфорные соединения, которые при горении способствуют образованию значительного количества кокса, блокирующего материал от тепла пламени. Такие добавки могут находить применение во всех сферах, связанных с присутствием человека в непосредственной близости к тому месту, где возможно возгорание, – от печатных плат для техники до строительной и авиакосмической областей.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
2. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // Вестник Российской академии наук. 2002. Т. 72. №1. С. 3–12.
3. Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Цыбин А.И., Вешкин Е.А., Михалдыкин Е.С. Конструкционный стеклопластик для изготовления элементов шпунтовых ограждений // Авиационные материалы и технологии. 2017. №3 (48). С. 56–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-56-64.
4. Иванов Н.В., Гуревич Я.М., Хасков М.А., Акмеев А.Р. Изучение режима отверждения связующего ВСЭ-34 и его влияния на механические свойства // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2 (47). С. 50–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-50-55.
5. Асеева Р.М., Заик Г.Е. Снижение горючести полимерных материалов. М.: Знание, 1981. 64 с.
6. Барботько С.Л. Определение характеристик пожарной опасности клеев и самоклеящихся материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2019. №4. С. 23–29.
7. Барботько С.Л., Вольный О.С., Вешкин Е.А., Гончаров В.А. Оценка огнестойкости материалов и конструктивных элементов для авиационной техники // Авиационная промышленность. 2018. №2. С. 63–67.
8. Lu S.Y., Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers // Progress in Polymer Science. 2002. No. 27. P. 1661–1712.
9. Терехов И.В. Функциональные олигомерные арилоксициклотрифосфазены и полимерные композиции на их основе: дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ, 2014. 124 с.
10. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Анализ основных направлений исследований, выполняемых зарубежными организациями, занимающимися пожарной безопасностью авиационной техники и материалов авиационно-космического назначения (обзор) // Проблемы безопасности полетов. 2018. №2. С. 3–35.
11. Терехов И.В., Шленский В.А., Куршев Е.В., Лонский С.Л., Дятлов В.А. Исследование факторов, влияющих на образование эпоксисодержащих микрокапсул для самовосстанавливающихся композиций // Авиационные материалы и технологии. 2018. №3 (52). С. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-27-34.
12. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for aircraft engineering // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2012. Vol. 82. No. 3. P. 158–167.
13. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Исаев А.Ю. Эпоксидные клеи и их применение // Клеи. Герметики. Технологии. 2019. №10. С. 37–42.
14. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

15. Horrocks A.R., Price D. Fire retardant materials. Abington: Woodhead Publishing Limited, 2001. 429 p.
16. Sheinbaum M., Sheinbaum L., Weizman O. et al. Toughening and enhancing mechanical and thermal properties of adhesives and glass-fiber reinforced epoxy composites by brominated epoxy // *Composites. Part B: Engineering*. 2019. Vol. 165. P. 604–612.
17. Батизат Д.В., Аниховская Л.И., Барботько С.Л., Сахаров А.М., Ярош А.А. Негорючие клеевые композиции на основе бромированных эпоксидных смол для изготовления пленочных клеев и клеевых препрегов конструкционного назначения // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2016. №2. С. 9–14.
18. Barontini F., Cozzani V., Petarca L. Calorimetric and Kinetic Analysis of the Diglycidyl Ether of the Bisphenol A/Tetrabromobisphenol A Reaction for the Production of Linear Brominated Epoxy Resins // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2000. Vol. 39. P. 855–863.
19. Wikoff D., Thompson C., Perry C. et al. Development of toxicity values and exposure estimates for tetrabromobisphenol A: application in a margin of exposure assessment // *Journal of Applied Toxicology*. 2015. Vol. 35. No. 11. P. 1292–1308.
20. Colnot T., Kacew S., Dekant W. Mammalian toxicology and human exposures to the flame retardant 2,2',6,6'-tetrabromo-4,4'-isopropylidenediphenol (TBBPA): implications for risk assessment // *Archives of Toxicology*. 2014. Vol. 88. P. 553–573.
21. Mixture of epoxy resin, epoxide group-containing P compound, P-modified epoxy resin and polyamine: pat. US6201074; filed 10.09.97; publ. 13.03.01.
22. Flame retardant casting resins as moulding compounds: pat. EP0412425; filed 01.08.90; publ. 11.13.96.
23. Levchik S.V., Wang C.-S. P-based flame retardants in halogen-free laminates // *On Board Technology*. 2007. Vol. 4. P. 18–20.
24. Flame retardant epoxy resin composition: pat. US6353080; filed 25.06.98; publ. 05.03.02.
25. Kornilov K.N. Oligomeric derivatives of dihydric phenols and phosphorus-containing acids: Recent studies // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2017. Vol. 192. P. 896–904.
26. Derouet D., Morvan F., Brosse J.C. Chemical modification of epoxy resins by dialkyl (or aryl) phosphate: evaluation of fire behavior and thermal stability // *Journal of Applied Polymer Science*. 1996. Vol. 62. No. 11. P. 1855–1868.
27. Jian R., Ai Y., Xia L. et al. Single component phosphamide-based intumescent flame retardant with potential reactivity towards low flammability and smoke epoxy resins // *Journal of Hazardous Materials*. 2019. Vol. 371. P. 529–539.
28. Jin S., Qian L., Qiu Y. et al. High-efficiency flame retardant behavior of bi-DOPO compound with hydroxyl group on epoxy resin // *Polymer Degradation and Stability*. 2019. Vol. 166. P. 344–352.
29. Yan W., Wang K., Huang W. et al. Synergistic effects of phenethyl-bridged DOPO derivative with Al(OH)₃ on flame retardancy for epoxy resins // *Polymer-Plastics Technology and Materials*. 2019. URL: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/25740881.2019.1695269> (дата обращения: 03.02.2020). DOI: 10.1080/25740881.2019.1695269.
30. Ciesielski M., Schäfer A., Döring M. Novel efficient DOPO-based flame-retardants for PWB relevant epoxy resins with high glass transition temperatures // *Polymers for Advanced Technologies*. 2008. Vol. 19. No. 6. P. 507–515.
31. Epoxy resin rendered flame retardant by reaction with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide: pat. US6291627; filed 10.11.99; publ. 18.09.01.
32. Wang C.S., Shien J.Y. Phosphorus-containing epoxy resin for an electronic application // *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. Vol. 73. P. 353–361.
33. Rakotomalala M., Wagner S., Döring M. Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications // *Materials*. 2010. Vol. 3. P. 4300–4327.
34. Wang C.S., Shieh J.Y. Synthesis and properties of epoxy resins containing 2-(6-oxid-6H-dibenz [c,e] [1,2] oxaphosphorin-6-yl)1,4-benzenediol // *Polymer*. 1998. Vol. 39. No. 23. P. 5819–5826.
35. Cho C.S., Fu S.C., Chen L.W., Wu T.R. Aryl phosphinate anhydride curing for flame retardant epoxy networks // *Polymer International*. 1998. Vol. 47. No. 20. P. 203–209.
36. Seibold S., Schäfer A., Lohstroh W. et al. Phosphorus-containing terephthalaldehyde adducts – structure determination and their application as flame retardants in epoxy resins // *Journal of Applied Polymer Science*. 2008. Vol. 108. No. 1. P. 264–271.
37. Wang C.S., Lin C.H. Properties and curing kinetics of diglycidyl ether of bisphenol A cured with a phosphorus-containing diamine // *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. Vol. 74. No. 7. P. 1635–1645.
38. Xu Y., Chen L., Rao W. et al. Latent curing epoxy system with excellent thermal stability, flame retardance and dielectric property // *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 347. P. 223–232.