

УДК 678.072

А.И. Ткачук¹, Е.А. Афанасьева¹**РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ АНТИПИРЕНЫ
ДЛЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ. Часть 2**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-13-21

Во второй части статьи рассмотрены как новые, так и уже получившие распространение реакционноспособные добавки (антипирены) для эпоксидных смол, повышающие их стойкость к горению без значительного снижения теплостойкости и механических свойств, а именно функционализированные фосфазены – органические соединения с большим содержанием атомов азота или кремния, а также термостабильные жесткие ароматические соединения с повышенной стойкостью к горению. Показаны влияние этих добавок на горючесть и механизм их действия.

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

А.И. Tkachuk¹, Е.А. Afanaseva¹**REACTIVE TYPE FLAME RETARDANTS
FOR EPOXY RESINS. Part 2**

The second part paper considers such new and already used in industrial applications reactive type flame retardants for epoxy resins, which can reduce their combustibility without significantly reducing their heat resistance and mechanical properties, as different functionalized phosphazenes, organic compounds based on nitrogen or silicone atoms and rigid aromatic compounds with excellent thermal stability and high resistance to burning. The effects of these additives and their mechanism of action are shown.

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

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

В первой части статьи [1] показано, что у большинства полимеров в целом [2–5] и эпоксидных смол в частности, несмотря на их уникальные свойства [6, 7], присутствует один существенный недостаток – они обладают повышенной горючестью. Ввиду данного обстоятельства их использование во многих областях техники зачастую невозможно. Так, большая часть полимеров хорошо поддерживает горение даже при пониженном содержании кислорода, а также выделяет значительные количества тепла и вредных веществ при горении, которые представляют угрозу для жизни и здоровья людей. При этом в областях, где отсутствует непосредственное взаимодействие человека с изделиями из полимерных материалов, повышенная горючесть зачастую приводит к значительным материальным потерям. Для решения этих проблем активно разрабатываются специальные добавки – антипирены, повышающие стойкость к горению полимеров, а также снижающие выделение дыма и токсичных выбросов. Кроме того, привлекают внимание реакционноспособные добавки, так как, в отличие от широко

распространенных гетерогенных добавок аддитивного типа, они химически встраиваются в структуру полимера и незначительно влияют на физико-механические свойства исходной полимерной матрицы [8, 9].

Большой интерес также вызывают галогенированные и фосфорорганические соединения, так как они довольно просты в получении и являются эффективными пламегасителями, действующими по разным механизмам. Так, галогенорганические соединения снижают активность радикалов, образующихся в пламени, а фосфорсодержащие антипирены в основном способствуют образованию негорючей прослойки между целым материалом и пламенем – кокса, который предотвращает выделение легколетучих веществ для подпитки пламени, а также изолирует материал от тепла, поступающего от пламени. В данной части статьи будут рассмотрены реакционноспособные антипирены на основе кремния, азота и соединений, сочетающих в своей структуре атомы фосфора и азота, а также использование изначально трудногорючих эпоксидных смол.

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») [10].

Реакционноспособные антипирены на основе соединений с атомами P, N, Si и термостабильных негибких органических структур

В первой части статьи показано, что большой интерес среди реакционноспособных антипиренов для эпоксидных смол вызывают фосфорорганические соединения, такие как эфиры фосфорной и фосфористых кислот, а также различные производные 9, 10-дигидро-9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксида (DOPO). Альтернативными фосфорсодержащими соединениями, подходящими в качестве реакционноспособных антипиренов для эпоксидных смол, являются различные линейные и циклические органофосфазены (рис. 1), содержащие в органических радикалах подходящие функциональные группы, чаще всего эпоксидные и аминные. Некоторые фосфазены уже получили распространение для материалов, применяемых в авиационной промышленности, – в настоящее время продолжают создаваться различные добавки реактивного типа на их основе [8].

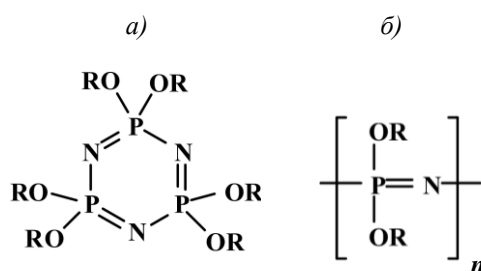


Рис. 1. Схематическое изображение органофосфазенов циклического (а) и линейного (б) строения (R – различные органические радикалы: алкокси-, арилокси-, амино- и др.)

Фосфазены обладают интересными преимуществами. Так, в составе полимера они являются абсолютно безвредными для здоровья человека и при горении не выделяют токсичных веществ. Их вредность в качестве индивидуальных веществ чаще всего аналогична вредности мономеров, применяемых для получения полимера, либо даже ниже вследствие их меньшей летучести и способности к проникновению через мембраны клеток. Поэтому, например, органофосфазены находят применение в медицине

и фармацевтике. Кроме того, за счет уникального сочетания атомов фосфора и азота они характеризуются повышенными пламегасящими свойствами, так как такое сочетание создает синергетический эффект [11, 12]. Фосфазены также обладают всеми преимуществами органофосфорных соединений: снижают эффективность образующихся при горении радикалов и способствуют образованию на поверхности полимерного материала изолирующего барьера – коксового остатка. Большое содержание атомов азота при этом способствует высвобождению значительного количества нейтральных газов при горении (N_2), из-за чего происходят разбавление легковоспламеняющейся газовой смеси и снижение концентрации кислорода в воздухе в приграничном к пламени слое. Синергетический эффект атомов фосфора и азота также заключается во вспенивании образующегося барьерного приграничного слоя (кокса) выделяющимся нейтральным газом N_2 . Такой вспененный барьер намного эффективнее изолирует материал от поступающего тепла пламени.

В связи с трудностями, возникающими при получении линейных функционализированных фосфазенов [13, 14], они не имеют широкого распространения. Однако вследствие описанной ранее их высокой эффективности в последние годы выросло количество исследований и практического применения более стабильных и легких функционализированных органофосфазенов для получения циклических соединений при производстве негорючих полимерных материалов.

В России созданием таких новых функционализированных фосфазенов большей частью занимаются в РХТУ им. Д.И. Менделеева и в ИНЭОС РАН [15, 16]. Так, разработаны и исследованы эпоксидсодержащие олигомерные фосфазены (рис. 2), которые проявили себя как эффективные соолигомеры, придающие негорючесть эпоксидным композициям и изделиям на их основе [14, 17, 18].

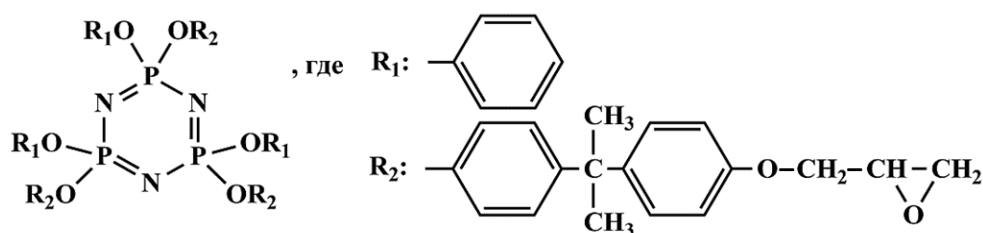


Рис. 2. Схематическое изображение разработанных олигомерных эпоксидсодержащих фосфазенов

Данные фосфазены, отвержденные аминными или ангидридными отвердителями (этилендиамин и изометилтетрагидрофталевый ангидрид), обладают наивысшим классом негорючести по ГОСТ 28157–89 (аналог международного теста UL-94) – ПВ-0: при двукратном поджигании в течение 10 с вертикально закрепленные отвержденные образцы после удаления пламени горят около 0–2 с. Введение эпоксидсодержащих фосфазенов в самую распространенную промышленную эпоксидную смолу марки DER-330 способствует снижению ее горючести, а при приблизительно равном содержании смолы DER-330 и эпоксидсодержащих олигомерных фосфазенов получаемые композиции также быстро перестают гореть при удалении пламени. При этом данные соединения не снижают, а иногда и повышают теплостойкость, физико-механические и диэлектрические свойства материалов на их основе. Так, добавление даже 15% (по массе) таких фосфазенов резко повышает значения температуры стеклования с 85 до 116 °С и резко увеличивает прочность при статическом изгибе при комнатной температуре отвержденных композиций – с 115 до 145 МПа (на 26%). Указанные свойства являются существенными и очень важными, так как при отверждении эпоксидных композиций

ангидридами в основном удается получить довольно хрупкие материалы. Дальнейшее повышение количества фосфазенов в отвержденной композиции увеличивает прочность при статическом изгибе до 156 МПа – этого не всегда удается добиться даже при использовании аминных отвердителей.

В качестве примера реакционноспособного антипирена на основе циклического фосфазена с эпоксидными группами также можно привести полученную в работе [19] циклолинейную эпоксидсодержащую смолу, которая при отверждении с тремя различными отвердителями показала высокие значения кислородного индекса и класс горючести V-0 по тесту UL-94 благодаря улучшенному образованию коксового остатка при горении. При этом при использовании в качестве отвердителя диаминодифенилметана или метилтетрагидрофталевого ангидрида удается получить достаточно высокие значения температуры стеклования – более 150 °С.

Следует отметить, что синтез эпоксидсодержащих фосфазенов довольно затруднен, так как при изготовлении органофосфазенов зачастую задействованы те же группы, что и при синтезе эпоксидных смол, в частности гидроксильные группы спиртов и фенолов, а также амины. В результате чаще всего фосфазены получают либо с использованием сложных процессов эпоксидирования двойных связей, протекающих зачастую с низкими выходами целевого продукта, либо с применением защитных групп, что требует проведения дополнительных операций их снятия, поэтому помимо органофосфазенов с эпоксидными группами разрабатывают амино- [20–23], гидроксил- [24, 25] и карбоксилсодержащие [26, 27] арилоксифосфазены. Так, использование аминосодержащего фосфазена на основе п-аминофенола в качестве отвердителя эпоксидной смолы ЭД-20 позволяет получать композиции со стойкостью к горению класса ПВ-1 и повышенным содержанием коксового остатка (~40%) при прогреве до 600 °С (для сравнения: эпоксидная смола ЭД-20, отвержденная этилендиамином, имеет содержание коксового остатка 5%).

Ввиду указанного синергетического эффекта атомов фосфора и азота некоторые ученые пошли по другому пути его достижения. Так, получено эффективное производное DOPO [28] с помощью 1,3,5-трис(2-гидроксиэтил)изоцианурата и малеинового ангидрида. Данное производное можно использовать при ангидридном отверждении эпоксидных смол, при этом оно повышает термостабильность получаемой отвержденной матрицы и его добавление в количестве 26% (по массе) приводит к повышению кислородного индекса с 20,1 до 32,8% и классу горючести V-0 по тесту UL-94.

Похожую идею использовали и в других работах [29, 30], где, например, получили производное DOPO из 1-имидазол-4-карбальдегида, способного выступать в качестве соотвердителя совместно с 4,4'-диаминодифенилсульфоном и существенно повышать стойкость к горению образующихся композиций. Известны также работы по получению производных DOPO и циклофосфазенов [31, 32]. Следует отметить, что синергетический эффект при использовании реакционноспособных антипиренов на основе DOPO пытаются получить с помощью включения в структуру производного не только атомов азота, но и, например, участков, содержащих трудногорючие триазольные фрагменты на основе атомов серы [33], а также при применении производных различных силоксанов, в составе которых находятся атомы кремния [34, 35].

Соединения с атомами кремния при этом можно использовать и самостоятельно. Так, существуют разработки, связанные с созданием реакционноспособных антипиренов на основе силанов, силоксанов и силсесквиоксанов. Данные соединения являются термостабильными и начинают разлагаться только при повышенных температурах (более 350–450 °С), благодаря чему они значительно уменьшают количество выделяемого при горении тепла и способствуют снижению горючести. Однако ввиду того, что сами

по себе соединения с атомами кремния горят, чаще всего их используют совместно с другими антипиренами, при этом зачастую можно наблюдать синергетический эффект различных добавок при совместном использовании их с силоксанами [8].

В качестве добавок к эпоксидным смолам разработаны гидроксильные [36], аминные [8] и эпоксидные [36–39] производные различных кремниевых соединений. Так, порошковые и жидкие силоксаны даже в количестве 5% (по массе) снижают количество выделяемого тепла на 70–80 и 49–78% соответственно, в сравнении со стандартными материалами. При этом нередко они положительно влияют и на другие характеристики материала, например на диэлектрическую проницаемость, объемное и поверхностное сопротивление, а также на прочность при статическом изгибе и ударе. Особый интерес вызывают, благодаря своей эффективности, силсесквиоксаны, представляющие собой кубические производные силоксанов, в узлах решетки которых находятся органические фрагменты с функциональными группами. Однако сравнение схожих кремнийсодержащих реакционноспособных добавок с фосфорсодержащими показало значительное превосходство последних в качестве антипиренов [40].

Как отмечено ранее, атомы азота способствуют снижению интенсивности пламени, при этом являются экологически безопасными, нетоксичными и часто присутствуют в полимерах, в частности в эпоксидных смолах. Но для достижения повышенной стойкости к горению требуется довольно большое количество азота, поэтому в полимерах самое широкое распространение нашли меламина и его производные (рис. 3) [41]. Есть также исследования по созданию негорючих эпоксидных смол с помощью оксазеновых структур [8], однако, ввиду не самой высокой эффективности и сложности, данные методы не получили большого распространения при создании стойких к горению полимерных материалов на основе эпоксидных смол.

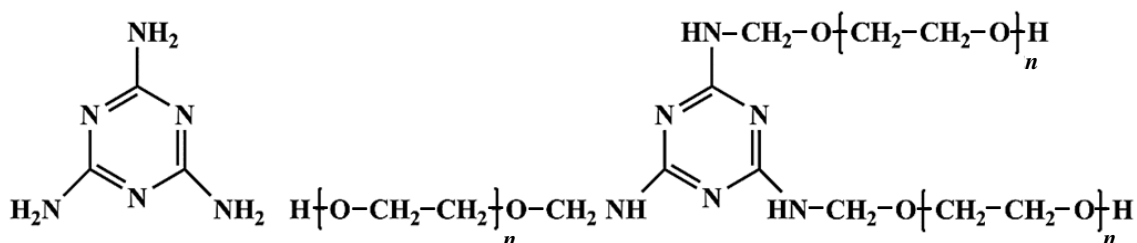


Рис. 3. Меламин и его производные

Поскольку идея совмещения различных типов антипиренов для достижения максимального эффекта показывает хороший результат, то неудивительно, что при использовании синергетического эффекта атомов фосфора и азота также получены схожие структуры на основе аминофенилтриазина и DOPO, содержащие активные атомы водорода и способные отверждать эпоксидные смолы [42]. Добавка всего 5% (по массе) таких производных приводит к повышению кислородного индекса до 34% и классу стойкости к горению V-0. При этом их использование также благотворно влияет на механические свойства образующейся полимерной матрицы.

В последнее время для снижения горючести используют новые эпоксидные смолы на основе модифицированных термостабильных негибких органических структур, таких как бифенилы или нафталены и/или азотсодержащие гетероциклические структуры (триазины, оксазолины или оксазиновые кольца). При их применении можно добиться категории негорючести ПБ-1, а при совместном использовании с гидроксидом алюминия – категории ПБ-0 [43, 44]. При этом особый интерес представляют комбинации именно

таких коксообразующих эпоксидных смол с коксообразующими отвердителями [45, 46]. Схожим альтернативным подходом можно назвать использование эпоксидных смол совместно с бензоксазинами, при этом зачастую для достижения наилучших показателей стойкости к горению с ними могут применяться реакционноспособные компоненты на основе соединения DOPO и неорганические наполнители [47]. Интересным является эпоксидсодержащее производное дайдцейна (daidzein), которое при отверждении 4,4'-диаминодифенилметаном дает продукт с классом горючести V-0 и кислородным индексом, равным 31,6% [48]. Это связано с повышенной коксообразующей способностью участка дайдцейна (при нагреве до 800 °С в атмосфере азота образуется 43% кокса). Хотя в большинстве случаев такие соединения не могут дать полностью стойкий к горению продукт, благодаря их использованию можно значительно снизить содержание других отрицательно влияющих на теплостойкость и механические свойства добавок и тем самым получить прочные и стойкие к горению композиции.

Заключения

Реакционноспособные антипирены находят все большее применение как в науке, так и в промышленности, поскольку позволяют получать стойкие к горению полимерные композиции с повышенными физико-механическими и зачастую термическими свойствами. При этом антипирены, в случае невозможности получения композиций с высшей категорией стойкости к горению, дают возможность существенно снизить количество необходимых гетерогенных добавок для дополнительного повышения стойкости к горению, что способствует получению материала, обладающего улучшенными характеристиками. Следует отметить также тот факт, что за последнее десятилетие существенно увеличилось количество промышленно выпускаемых реакционноспособных антипиренов. Такие добавки могут находить применение во всех сферах, в которых существуют нагрев изделий до повышенных температур или возможность возгорания.

Библиографический список

1. Ткачук А.И., Терехов И.В., Афанасьева Е.А. Реакционноспособные антипирены для эпоксидных смол. Часть 1 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2020. №3 (87). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.03.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-41-48.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Podzhivotov N.Y., Kablov E.N., Antipov V.V., Erasov V.S., Serebrennikova N.Yu., Abdulin M.R., Limonin M.V. Laminated Metal-Polymeric Materials in Structural Elements of Aircraft // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. Vol. 8. P. 211–221.
4. Барботько С.Л. Развитие методов оценки пожаробезопасности материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 516–526. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-516-526.
5. Елисеев О.А., Наумов И.С., Смирнов Д.Н., Брык Я.А. Резины, герметики и огне-теплозащитные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 437–451. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-437-451.
6. Меркулова Ю.И., Мухаметов Р.Р. Низковязкое эпоксидное связующее для переработки методом вакуумной инфузии // Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 39–41. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-39-41.

7. Барботько С.Л., Шуркова Е.Н., Вольный О.С., Скрылев Н.С. Оценка пожарной безопасности полимерных композиционных материалов для внешнего контура авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 56–59.
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. Neumeier T., Bonotto G., Kraemer J. et al. Fire behaviour and mechanical properties of an epoxy hot-melt resin for aircraft interiors // *Composite Interfaces*. 2013. Vol. 20. P. 443–455.
10. 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.
11. Терехов И.В., Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Деев И.С., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Факторы, влияющие на огнестойкость эпоксидных композиций, модифицированных эпоксидсодержащими фосфазенами // *Вопросы материаловедения*. 2018. №1 (93). С. 159–168.
12. Liu R., Wang X. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflam-mable phosphazene-based epoxy resin // *Polymer Degradation and Stability*. 2009. Vol. 94. P. 617–624.
13. Fantin G., Medici A., Fogagnolo M., Pedrini P. et al. Functionalization of poly(organophosphazene). III. Synthesis of phosphazene materials containing carbon–carbon double bonds and epoxide groups // *European Polymer Journal*. 1993. Vol. 29 (12). P. 1571–1579.
14. Allcock H.R. Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry // *Chemical Reviews*. 1972. Vol. 72. P. 315–356.
15. Терехов И.В., Юдаев П.А., Тупиков А.С. Отечественные исследования в области фосфазенов и перспективы их применения // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2018. №9. С. 34–42.
16. Терехов И.В., Юдаев П.А., Тупиков А.С. Отечественные исследования в области фосфазенов и перспективы их применения // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2018. №10. С. 32–38.
17. Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M. et al. Synthesis of oligomeric epoxy-cyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame-retardants for epoxy resins // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*. 2017. Vol. 192 (5). P. 544–554.
18. Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M. et al. Halogenated hydroxy-aryloxy phosphazenes and epoxy oligomers based on them // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2013. Vol. 86. No. 10. P. 1600–1604.
19. Liu J., Tang J., Wang X., Wu D. Synthesis, characterization and curing properties of a novel cycloliner phosphazene-based epoxy resin for halogen-free flame retardancy and high performance // *RSC Advances*. 2012. Vol. 2. No. 13. P. 5789–5799.
20. Terekhov I.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N. et al. Hexa-para-aminophenoxycyclotriphosphazene as a curing agent/modifier for epoxy resins // *International Polymer Science and Technology*. 2015. Vol. 42. P. T31-T34.
21. Levchik S.V., Camino G., Luda M.P. et al. Thermal decomposition of cyclotriphosphazenes. 1. Alkyl-aminoaryl ethers // *Journal of Applied Polymer Science*. 1998. Vol. 67. No. 3. P. 461–472.
22. Buckingham M.R., Lindsay A.J., Stevenson D.E. et al. Synthesis and formulation of novel phosphorylated flame retardant curatives for thermoset resins // *Polymer Degradation and Stability*. 1996. Vol. 54. No. 2–3. P. 311–315.
23. Kumar D., Fohlen G.M., Parker J.A. The curing of epoxy resins with aminophenoxycyclotriphosphazenes // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 1986. Vol. 24. No. 10. P. 2415–2424.
24. Terekhov I.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Kireev V.V., Borisov R.S. Synthesis of hexakis(hydroxyaryloxy)cyclotriphosphazene based on bisphenol A // *Mendeleev Communications*. 2014. Vol. 24. No. 3. P. 154–155.

25. Medici A., Fantin G., Pedrini P., Gleria M., Minto F. Functionalisation of phosphazenes. 1. Synthesis of phosphazene materials containing hydroxyl groups // *Macromolecules*. 1992. Vol. 25. No. 10. P. 2569–2574.
26. Chistyakov E.M., Terekhov I.V., Shapagin A.V., Filatov S.N., Chuev V.P. Curing of epoxy resin DER-331 by hexakis(4-acetamidophenoxy)cyclotriphosphazene and properties of the prepared composition // *Polymers*. 2019. Vol. 11. No. 7. P. 1191.
27. You G., Cai Z., Peng H., Tan X., He H. A Well-Defined Cyclotriphosphazene-Based Epoxy Monomer and Its Application as A Novel Epoxy Resin: Synthesis, Curing Behaviors, and Flame Retardancy // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2014. Vol. 189. No. 4. P. 541–550.
28. Duan H., Chen Y., Ji S. et al. A novel phosphorus/nitrogen-containing polycarboxylic acid endowing epoxy resin with excellent flame retardance and mechanical properties // *Chemical Engineering Journal*. 2019. URL: <http://www.sciencedirect.com> (дата обращения: 20.04.2020). DOI: 10.1016/j.cej.2019.121916.
29. Huo S., Wang J., Yang S. et al. Synthesis of a DOPO-containing imidazole curing agent and its application in reactive flame retarded epoxy resin // *Polymer Degradation and Stability*. 2019. Vol. 159. P. 79–89.
30. Zhang Q., Yang S., Wang J. et al. A DOPO based reactive flame retardant constructed by multiple heteroaromatic groups and its application on epoxy resin: curing behavior, thermal degradation and flame retardancy // *Polymer Degradation and Stability*. 2019. Vol. 167. P. 10–20.
31. Xu M.J., Xu G.R., Leng Y., Li B. Synthesis of a novel flame retardant based on cyclotriphosphazene and DOPO groups and its application in epoxy resins // *Polymer Degradation and Stability*. 2016. Vol. 123. P. 105–114.
32. Qian L., Ye L., Qiu Y., Qu S. Thermal degradation behavior of the compound containing phosphaphenanthrene and phosphazene groups and its flame retardant mechanism on epoxy resin // *Polymer*. 2011. Vol. 52. P. 5486–5493.
33. Jian R.K., Wang P., Xia L., Zheng X. Effect of a novel P/N/S-containing reactive flame retardant on curing behavior, thermal and flame-retardant properties of epoxy resin // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017. Vol. 127. P. 360–368.
34. Zhang W.C., Li X.M., Yang R.J. Novel flame retardancy effects of DOPO-POSS on epoxy resins // *Polymer Degradation and Stability*. 2011. Vol. 96. P. 2167–2173.
35. Qiu Y., Qian L., Feng H.S. et al. Toughening effect and flame-retardant behaviors of phosphaphenanthrene/phenylsiloxane bigroup macromolecules in epoxy thermoset // *Macromolecules*. 2018. Vol. 51. P. 9992–10002.
36. Alagar M., Velen T.V.T., Kumar A.A., Mohan V. Synthesis and characterization of high performance polymeric siliconized epoxy composites for aerospace applications // *Materials and Manufacturing Processes*. 1999. Vol. 14. No. 1. P. 67–83.
37. Hsiue G.H., Liu Y.L., Tsiao J. Phosphorus-containing epoxy resin for flame retardancy. V: Synergistic effect of phosphorus-silicon on flame retardancy // *Journal of Applied Polymer Science*. 2000. Vol. 78. No. 1. P. 1–7.
38. Wang W.J., Perng L.H., Hsiue G.H., Chang F.C. Characterisation and properties of new silicone-containing epoxy resin // *Polymer*. 2000. Vol. 41. No. 16. P. 6113–6122.
39. Hsiue G.H., Wang W.J., Chang F.C. Synthesis, characterization, thermal and flame-retardant properties of silicon-based epoxy resins // *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. Vol. 73. No. 7. P. 1231–1238.
40. Meenakshi K.S., Sudhan E.P.J., Kumar S.A., Umopathy M.J. Development and characterization of novel DOPO based phosphorus tetraglycidyl epoxy nanocomposites for aerospace applications // *Progress in Organic Coatings*. 2011. Vol. 72. No. 3. P. 402–409.
41. Weil E., McSwigan B. Melamine phosphates and pyrophosphates in flame-retardant coatings: old products with new potential // *Journal of Coatings Technology*. 1994. Vol. 66. No. 839. P. 75–82.
42. Thermosetting resin composition, prepreg and laminated plate: pat. JP2015166431; filed 04.03.14; publ. 24.09.15.

43. Thermosetting resin composition, and prepreg, laminated board for wiring board and printed wiring board using the same: pat. JP2012188669; filed 07.05.12; publ. 04.10.12.
44. Song T., Li Z., Liu J., Yang S. Synthesis, characterization and properties of novel crystalline epoxy resin with good melt flowability and flame retardancy based on an asymmetrical biphenyl unit // *Polymer Science Series B*. 2013. Vol. 55. No. 3–4. P. 147–157.
45. Iji M., Kiuchi Y. Flame-retardant epoxy resin compounds containing novolac derivatives with aromatic compounds // *Polymers for Advanced Technologies*. 2001. Vol. 12. P. 393–406.
46. Iji M., Kiuchi Y. Flame resistant glass-epoxy printed wiring boards with no halogen or phosphorus compounds // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2004. Vol. 15. P. 175–182.
47. Epoxy resin composition containing reactive flame retardant phosphonate oligomer and filler: pat. EP1570000; filed 07.11.03; publ. 20.09.06.
48. Dai J., Peng Y., Teng N. et al. High-performing and fire-resistant biobased epoxy resin from renewable sources // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2018. Vol. 6. P. 7589–7599.