

УДК 699.81:678.8

С.Л. Барботько¹, М.М. Боченков¹, О.С. Вольный¹,
О.П. Коробейничев², А.Г. Шмаков²

**ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИПИРЕНОВ,
ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-2-20-29

Проведены исследования по эффективности действия двух видов антипиренов – графена и органического фосфорсодержащего соединения DOPO-THPO, вводимых в эпоксидную смолу. Количество вводимых антипиренов составило 0; 2 и 4% от количества эпоксидной смолы. Оценка эффективности антипиренов проведена методом кислородного индекса. Показано, что для данной эпоксидной смолы введение графена обеспечило повышение кислородного индекса с 21 до 27%, а введение фосфорсодержащего антипирена DOPO-THPO – с 21 до 23%. При одновременном введении графена (3%) и DOPO-THPO (1%) удалось достигнуть повышения кислородного индекса до 28%.

Ключевые слова: пожаробезопасность, горючесть, кислородный индекс, полимерные материалы, авиационные материалы, эпоксидная смола, огневые испытания.

S.L. Barbotko¹, M.M. Bochenkov¹, O.S. Volnyj¹,
O.P. Korobeinichev², A.G. Shmakov²

**EVALUATION OF THE EFFECTIVENESS OF THE FIRE RETARDANTS,
PROMISING FOR THE CREATION OF NEW
POLYMER COMPOSITE MATERIALS
INTENDED FOR AVIATION TECHNIQUES**

Studies have been carried out on the effectiveness of the action of two types of fire retardants – graphene and an organic phosphorus-containing compound DOPO-THPO, introduced into an epoxy resin. The amount of fire retardants introduced was 0; 2 and 4% of the amount of epoxy resin. The efficiency was assessed by the oxygen index method (LOI). It was shown that for this epoxy resin, the introduction of graphene provided an increase in the oxygen index from 21 to 27%, and the introduction of the phosphorus-containing fire retardant DOPO-THPO – from 21 to 23%. With the simultaneous introduction of graphene (3%) and DOPO-THPO (1%), it was possible to achieve an increase in the oxygen index up to 28%.

Keywords: fire safety, flammability, limited oxygen index, polymeric material, aircraft material, epoxy resin, fire test.

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

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского» Сибирского отделения Российской академии наук» [Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences]; e-mail: admin@kinetics.nsc.ru

Введение

Одним из важнейших условий обеспечения создания конкурентоспособной авиационной техники является широкое применение полимерных композиционных материалов (ПКМ). По своей химической природе полимерные материалы способны к реакциям экзотермического окисления (горению), в связи с чем представляют собой определенную пожарную опасность. Пожарная безопасность материалов, применяемых в отделке и конструкциях авиационной техники, регламентируется авиационными нормами [1, 2]. Для обеспечения пожарной безопасности авиационной техники, для огневых испытаний материалов используется большой комплекс методов [3].

ФГУП «ВИАМ» является ведущей материаловедческой организацией, более 80 лет занимающейся разработкой и внедрением в авиационную отрасль новых материалов [4–6]. ИХКГ СО РАН в течение длительного времени специализируется на исследованиях процессов горения и эффективности действия антипиренов [7–12].

Планируемое введение в авиационные нормы новых требований по пожарной безопасности [13, 14] ставит перед материаловедцами новые задачи – конструкционные ПКМ, предназначенные для изготовления фюзеляжа, также должны испытываться на воспламеняемость и распространение пламени, а также должны затухать при удалении источника воспламенения.

Для снижения горючести ПКМ и обеспечения их самозатухания в состав полимеров вводят ингибиторы горения – антипирены. В настоящее время одними из наиболее распространенных типов антипиренов являются галогенсодержащие соединения [15]. Однако продукты термодеструкции таких полимерных композиций имеют высокую токсичность и оптическую плотность дыма, поэтому их применение в условиях замкнутого объема (например, салона самолета) является нежелательным.

Другими эффективными антипиренами, широко используемыми при создании ПКМ авиационного назначения, являются фосфорорганические соединения. Эти антипирены действуют в конденсированной фазе, изменяя механизм термодеструкции, и обеспечивают образование пенококса, препятствующего прогреву полимера от пламени. Вследствие действия этого типа антипиренов в конденсированной фазе, токсичность газообразных продуктов горения полимерных материалов с такой огнезащитой значительно ниже вследствие отсутствия галогеноводородов и меньшего количества образующегося угарного газа [16]. Однако эти антипирены зачастую изготавливают из фосфорорганических соединений, включенных в список запрещенных прекурсоров (список 2 «Конвенции о запрещении разработки, накопления и применения химического оружия и его уничтожении») [17], что требует разработки новых видов (или путей синтеза) антипиренов данного типа [18].

В настоящее время получают распространение также антипирены на основе наночастиц – фуллерены, углеродные нанотрубки, наносиликаты и др. Эти антипирены также действуют в конденсированной фазе, увеличивая образование углеродистого остатка при термодеструкции. Однако эти материалы имеют крайне высокую стоимость и вследствие этого пока не находят широкого применения. Возможной альтернативой этим антипиренам является применение сажи, графита и им подобных материалов.

Данная работа выполнена в рамках выполнения работ по гранту РФФИ 20-19-00295 «Разработка армированных полимерных материалов пониженной горючести, перспективных для использования в авиационной промышленности, на основе экспериментального исследования и компьютерного моделирования» и реализации стратегического направления 2. «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов и неразрушающий контроль» комплексной научной проблемы 2.2. «Квалификация и исследования материалов» стратегического направления («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [19, 20].

Материалы и методы

Цель данной работы – проведение исследования по оценке эффективности двух видов антипиренов, в том числе оценка их совместного влияния.

В качестве модельного полимерного материала выбрана композиция на основе эпоксидной смолы ЭД-22.

В качестве первого коксообразующего антипирена выбран графен – двумерная аллотропная модификация углерода, образованная одним слоем атомов и имеющая двумерную гексагональную кристаллическую решетку. Его можно представить как один слой графита, отделенный от объемного кристалла. Одним из способов получения графена является интеркаляция (расщепление) графита на отдельные слои, т. е. интеркалированный графит является, по сути, аналогом графена. Применение графена в качестве антипирена описано в работе [21]. Графен был изготовлен компанией НПК «РУСГРАФЕН» [22].

В качестве фосфорорганического антипирена выбрана композиция DOPO-ТНРО (9,10-дигидро-9-окси-10-фосфафенантрен-10-оксид (DOPO) + тригидроксиметилфосфиноксид (ТНРО)). Физические свойства этой композиции следующие: вязкая прозрачная смола, имеющая слабый желтоватый оттенок, изготовлена в Государственной ведущей лаборатории пожарных наук Университета науки и технологии Китая и предоставлена профессором Юань Ху. Метод синтеза этого антипирена описан в работе [23], структурная формула приведена на рис. 1.

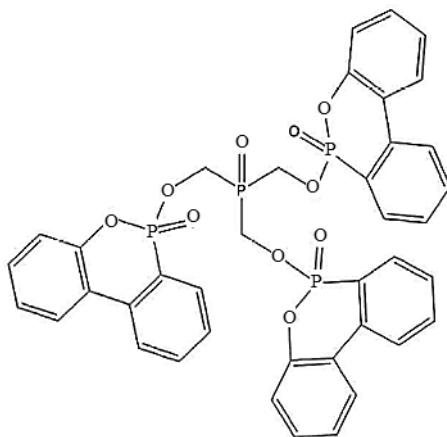


Рис.1. Структурная формула композиции антипирена DOPO-ТНРО

Введение в состав эпоксидной смолы 1% антипирена DOPO-ТНРО соответствует содержанию фосфора в композиции, равному 0,16%.

Изготовление образцов, содержащих композицию DOPO-ТНРО, производили по методике, аналогичной изложенной в работе [23]: необходимое количество антипирена вводили в эпоксидную смолу, содержащую активный разбавитель, и тщательно перемешивали до его полного растворения, после чего добавляли необходимое количество отвердителя ТЭТА, повторно тщательно перемешивали и заливали в форму.

Изготовление образцов, содержащих графен и композицию DOPO-ТНРО, производили по методике, изложенной в работе [24]. Необходимое количество графена диспергировали в ультразвуковой ванне в ацетоне, исходя из соотношения 1 г графена на 100 мл ацетона, в течение 1 ч при комнатной температуре. После этого в дисперсию графена в ацетоне добавляли эпоксидную смолу и перемешивали в течение 2 ч. Далее смесь нагревали на масляной бане при 130 °С в течение 0,5 ч для удаления ацетона. После этого добавляли необходимое количество фосфорсодержащего антипирена (в данном

случае DOPO-THPO) в эпоксидную смолу и перемешивали в течение 0,5 ч, затем смесь охлаждали до 50 °С. Далее в смесь добавляли отверждающий агент при перемешивании, разливали композицию в формы и отверждали. Отверждение пластин производили в течение 5 сут при температуре 23±2 °С. Состав изготовленных образцов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав композиций для исследования эффективности антипиренов

Компонент	Состав, мас. ч., композиции с условным номером							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Смола ЭД-22	98	98	98	98	98	98	98	98
Активный разбавитель Э-181	2	2	2	2	2	2	2	2
Отвердитель ТЭТА	13	13	13	13	13	13	13	13
Графен	–	2	4	–	–	2	1	3
Антипирен DOPO-THPO	–	–	–	2	4	2	3	1

На первом этапе исследований оценку эффективности действия антипиренов проводили методом кислородного индекса по ГОСТ 21793–76, ГОСТ 12.1.044–89 (п. 4.14) и ASTM D2863. Данный метод испытаний является широко распространенной практикой оценки эффективности действия антипиренов, так как имеет высокую чувствительность и хорошую воспроизводимость.

Для испытаний из отлитых и отвержденных пластин композиций были нарезаны образцы размером 130×10×4 мм (тип 1). Величина кислородного индекса – это минимальное содержание кислорода в кислород-азотсодержащей смеси, при котором возможно свечеобразное (сверху вниз) горение материала в условиях испытаний на огоренном оборудовании в соответствии с нормативной документацией на метод испытаний (для данного типа образцов – продолжительность самостоятельного горения образцов после воспламенения должна составлять не менее 180 с).

Испытания проводили с использованием испытательного оборудования марки OI-95 фирмы Fire Testing Technology (Великобритания). Оборудование обеспечивает возможность поддержания в газовой смеси содержания кислорода в диапазоне от 0 до 100% с погрешностью не более 0,2%. Точность (дискретность) задания необходимой концентрации газовой смеси составляет 0,1%.

Для проведения испытания образец устанавливают в держатель образца и через кварцевую трубу продувают азот-кислородсодержащую смесь заданного состава со скоростью 4±1 см/с. Образец поджигают сверху при помощи пилотной газовой горелки. Образец считается поддерживающим горение в том случае, если продолжительность его самостоятельного горения после удаления пламени газовой горелки превышает 180 с или длина прогорания превышает 50 мм. В случае если образец поддерживает горение, следующее испытание проводят при меньшей концентрации кислорода, а если не поддерживает – концентрацию кислорода в газовой смеси увеличивают. Испытания проводят до тех пор, пока не будут получены две концентрации кислорода, различающиеся не более чем на 1%, когда при большей концентрации образец поддерживает горение, а при меньшей – затухает. Минимальная концентрация кислорода, при которой поддерживается самостоятельное свечеобразное горение, и принимается за величину предельного кислородного индекса материала. Более точное определение величины кислородного индекса (до 0,1%) считается нецелесообразным, так как требует в 2 раза большего количества образцов и, как правило, существует большой разброс данных между параллельными испытаниями при малых изменениях концентрации кислорода.

Результаты и обсуждение

Полученные результаты испытаний образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сводная таблица значений кислородного индекса исследованных композиций

Условный номер композиции	Вид и количество введенного антипирена	Величина кислородного индекса, %
1	Без антипирена	21
2	2% графена	26
3	4% графена	27
4	2% DOPO-ТНРО	22
5	4% DOPO-ТНРО	23
6	2% графена + 2% DOPO-ТНРО	26
7	1% графена + 3% DOPO-ТНРО	25
8	3% графена + 1% DOPO-ТНРО	28

Внешний вид образцов в исходном состоянии и после испытаний в условиях кислородного индекса приведен на рис. 2.

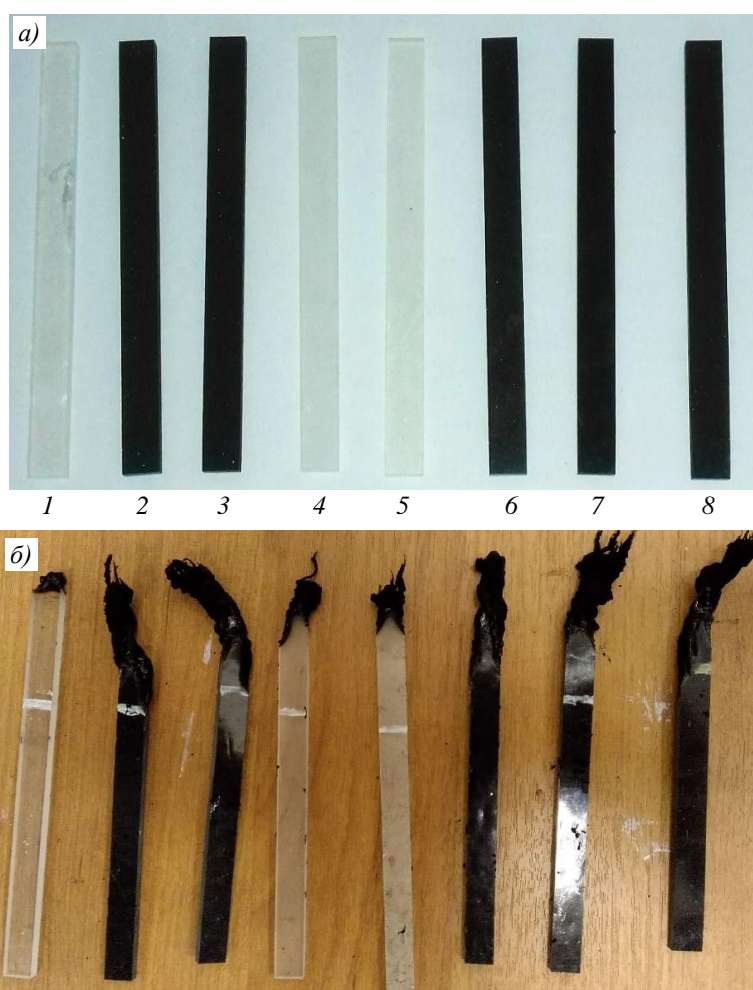


Рис. 2. Внешний вид образцов в исходном состоянии (а) и после испытаний в условиях кислородного индекса (б)

В графическом виде влияние антипиренов (графена и композиции DOPO-ТНРО по отдельности) приведено на рис. 3. Для вводимого антипирена DOPO-ТНРО наблюдается линейная зависимость – введение каждых 2% антипирена приводит к увеличению кислородного индекса на 1%. В случае введения графена зависимость величины кислородного индекса имеет ярко выраженный нелинейный характер: введение первых 2% приводит к повышению величины кислородного индекса на 5%, а введение следующих 2% – всего на 1%. В данном случае можно предположить как наличие экстремума (максимума), так и выход на насыщение. Переход через максимум для случая введения антипиренов в сравнительно небольших количествах не является характерным, поэтому наиболее вероятным является снижение относительной эффективности (повышение величины кислородного индекса при введении той же доли антипирена) с последующим выходом на насыщение.

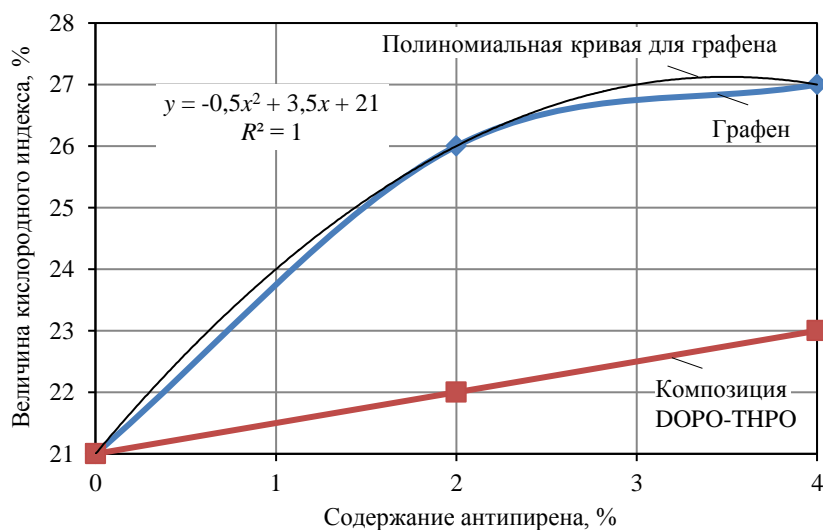


Рис. 3. Изменение величины кислородного индекса образцов из эпоксидной смолы в зависимости от количества введенного антипирена

Поскольку наибольшее достигнутое значение величины кислородного индекса зарегистрировано для композиции, имеющей в своем составе 3% графена и 1% фосфорорганического антипирена, то из всего массива данных выбраны композиции, имеющие в своем составе суммарно 4% антипиренов (табл. 3), и проанализировано изменение величины предельного кислородного индекса (рис. 4).

Таблица 3

Изменение величины кислородного индекса образцов из эпоксидной смолы в зависимости от вида введенного антипирена

Условный номер композиции	Количество введенного антипирена, %		Величина кислородного индекса, %
	графена	композиции DOPO-ТНРО	
5	0	4	23
7	1	3	25
6	2	2	26
8	3	1	28
3	4	0	27

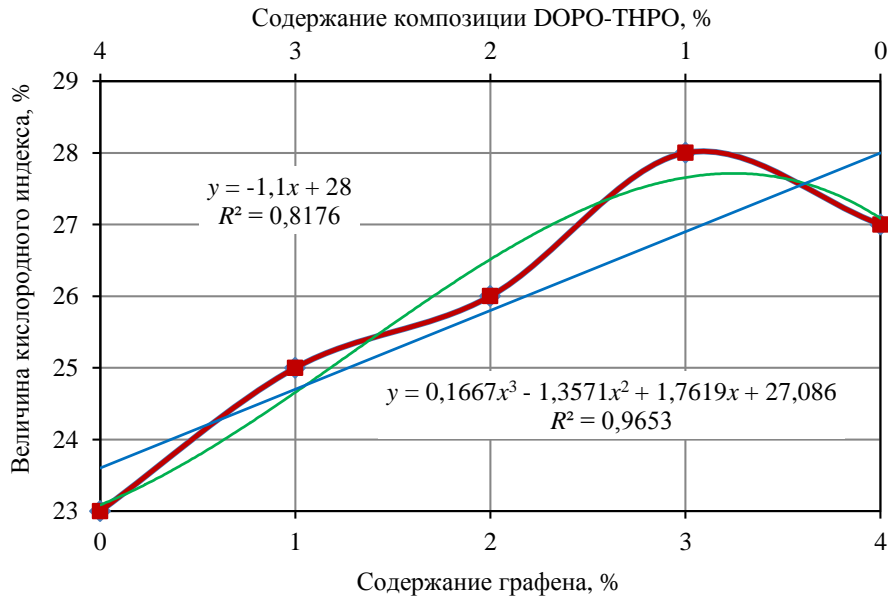


Рис. 4. Изменение величины кислородного индекса композиций из эпоксидной смолы в зависимости от вида введенного антипирена: — экспериментальные данные; — линейная аппроксимация; — аппроксимация полиномом третьей степени

Изменение величины кислородного индекса в зависимости от вида и количества введенного в композиции антипирена в первом приближении может быть описано как линейным уравнением с учетом взаимного влияния двух антипиренов (уравнение (1а)), так и на основе уравнения, не учитывающего взаимное влияние антипиренов, но принимающего квадратичный характер изменения величины кислородного индекса от количества графена (уравнение (2а)):

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 ; \quad (1a)$$

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_{11} \cdot x_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 , \quad (2a)$$

где a_0 и b_0 — свободные члены, соответствующие величине кислородного индекса без введенных антипиренов; a_1 и b_1 — коэффициенты влияния содержания антипирена 1 (графен); a_2 и b_2 — коэффициенты влияния содержания антипирена 2 (композиция DOPO-ТНРО); a_{11} — коэффициент, учитывающий квадратичное влияние антипирена 1 (графен); b_{12} — коэффициент, учитывающий совместное влияние антипиренов.

Методом наименьших квадратов при помощи встроенной функции Excel «Поиск решения» рассчитаны величины коэффициентов a_1 , a_{11} , a_2 , b_1 , b_2 и b_{12} и коэффициенты корреляции:

$$y = 21 + 1,74 \cdot x_1 + 0,490 \cdot x_2 + 0,247 \cdot x_1 \cdot x_2 , \quad R^2 = 0,959 ; \quad (1б)$$

$$y = 21 + 3,18 \cdot x_1 - 0,404 \cdot x_1 \cdot x_1 + 0,449 \cdot x_2 , \quad R^2 = 0,988 . \quad (2б)$$

В обоих случаях получены высокие значения коэффициента корреляции ($>0,95$), но для уравнения, учитывающего квадратичную зависимость влияния содержания графена (уравнение (2б)), коэффициент корреляции несколько больше.

На рис. 5 показано сопоставление экспериментальных данных по совместному влиянию двух видов антипиренов и расчетных значений, полученных различными способами.

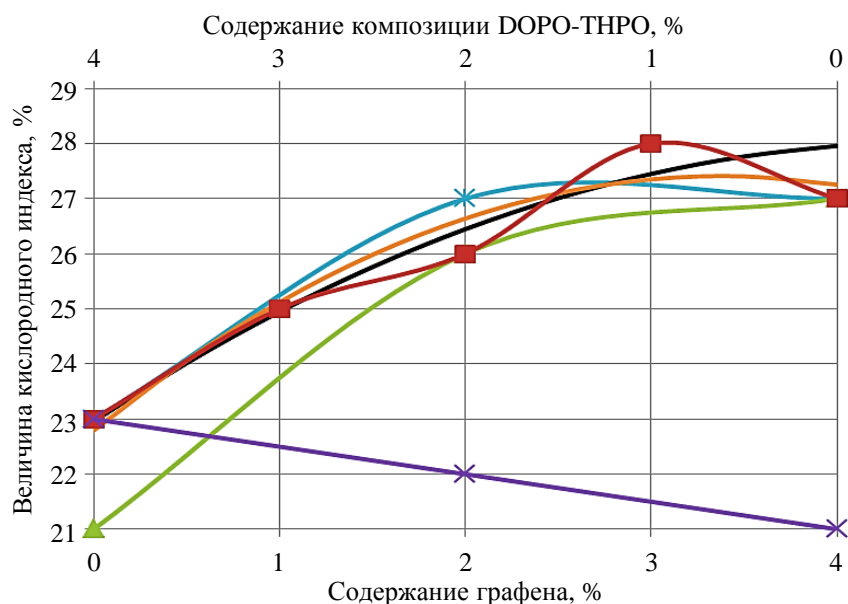


Рис. 5. Изменение величины кислородного индекса композиций из эпоксидной смолы в зависимости от вида введенного антипирена: ■ – экспериментальные данные по совместному введению антипиренов; ▲ – введение только графена; ✕ – введение только антипирена DOPO-ТНРО; * – аддитивное сложение данных одиночных антипиренов; — расчет по уравнению (1б); — расчет по уравнению (2б)

Видно, что расхождение между экспериментом и расчетом не превышает 1% по величине кислородного индекса, что соответствует точности определения этой величины.

Заключения

В зависимости от наличия и вида введенного антипирена установлено существенное различие в величине предельного кислородного индекса: величина кислородного индекса меняется от 21 (исходный материал без антипирена) до 28% (3% графена + 1% DOPO-ТНРО).

Композиция DOPO-ТНРО для данной полимерной матрицы мало-эффективна: зарегистрировано повышение величины кислородного индекса всего на 1 и 2% при введении 2 и 4% антипирена соответственно.

Полученное максимальное значение величины кислородного индекса для варианта композиции 8 (3% графена + 1% антипирена DOPO-ТНРО) может быть объяснено как возможным слабым синергизмом по совместному влиянию антипиренов (графен + DOPO-ТНРО), так и возможностью наличия экстремальной зависимости величины кислородного индекса от количества введенного графена, или возможной погрешностью полученных экспериментальных данных. Для уточнения этого вопроса требуется проведение дополнительных исследований.

Статья подготовлена в рамках выполнения работ по гранту РФФ 20-19-00295 «Разработка армированных полимерных материалов пониженной горючести, перспективных для использования в авиационной промышленности, на основе экспериментального исследования и компьютерного моделирования».

Библиографический список

1. Нормы летной годности самолетов транспортной категории: АП-25: утв. Постановлением 28-й сессии Совета по авиации и использованию воздушного пространства 11.12.2008. 5-е изд. с поправками 1–8. М.: Авиаздат, 2015. 288 с.
2. Airworthiness Standards: Transport Category Airplanes: Part 25 // Electronic Code of Federal Regulation. Title 14: Aeronautic and Space. Chapter 1. Subchapter C. URL: <https://www.ecfr.gov/cgi-bin/textidx?SID=9091f0ebbf1539cdb87015908ad369&mc=true&node=pt14.1.25&rgn=div5> (дата обращения: 01.12.2020).
3. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Оценка пожаробезопасности полимерных материалов авиационного назначения: анализ состояния, методы испытаний, перспективы развития, методические особенности / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2018. 424 с.
4. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №5. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
5. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // Авиационные материалы и технологии. 2017. №5. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
6. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // Директор по маркетингу и сбыту. 2017. №5–6. С. 40–44.
7. Korobeinichev O.P., Gonchikzharov M.B., Paletsky A.A. et al. Structure of counterflow flame of ultrahigh-molecular-weight polyethylene with and without triphenylphosphate // Proceedings of the Combustion Institute. 2017. Vol. 36 (2). P. 3279–3286. DOI: 10.1016/j.proci.2016.06.117.
8. Korobeinichev O.P., Gonchikzharov M.B., Paletsky A.A. et al. Counterflow flames of ultrahigh-molecular-weight polyethylene with and without triphenylphosphate // Combustion and Flame. 2016. Vol. 169. P. 261–271. DOI: 10.1016/j.combustflame.2016.04.019.
9. Korobeinichev O.P., Trubachev S.A., Joshi A.K. et al. Experimental and numerical studies of downward flame spread over PMMA with and without addition of tri phenyl phosphate // Proceedings of the Combustion Institute. 2020. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1540748920305320> (дата обращения: 14.12.2020). DOI: 10.1016/j.proci.2020.07.082.
10. Trubachev S.A., Korobeinichev O.P., Karpov A.I. et al. The effect of triphenyl phosphate inhibition on flame propagation over cast PMMA slabs // Proceedings of the Combustion Institute. 2020. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1540748920300912> (дата обращения: 14.12.2020). DOI: 10.1016/j.proci.2020.05.043.
11. Ma S., Xiao Y., Zhou F. et al. Effects of novel phosphorus-nitrogen-containing DOPO derivative salts on mechanical properties, thermal stability and flame retardancy of flexible polyurethane foam // Polymer Degradation and Stability. 2020. Vol. 177. Art. No. 109160. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.106160.
12. Jayarama Krishna J.V., Srivatsa Kumar S., Korobeinichev O.P., Vinu R. Detailed kinetic analysis of slow and fast pyrolysis of poly(methyl methacrylate)-Flame retardant mixtures // Thermochimica Acta. 2020. Vol. 687. Art. No. 178545. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178545.
13. Interior Parts and Components Fire Protection for Transport Category Airplanes // Federal Register. 2019. Vol. 84. No. 128. P. 31747–31769. URL: <https://www.federalregister.gov/documents/2019/07/03/2019-13646/interior-parts-and-components-fire-protection-for-transportcategory-airplanes> (дата обращения: 01.12.2020).
14. Барботько С.Л., Вольный О.С., Боченков М.М. Анализ предложений Федеральной авиационной администрации США по реформированию авиационных норм в части, касающейся пожарной безопасности применяемых материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. №6–7 (89). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-101-117.
15. Flame Retardant Chemicals: Technologies and Global Markets / BCC Research. 2015. 164 p.
16. Polymer Green Flame Retardant / ed. C.D. Papaspyrides, P. Kiliaris. Elsevier, 2014. 943 p.

17. Организация по запрещению химического оружия // Конвенция о химическом оружии. URL: <http://www.opcw.org/ru> (дата обращения: 01.12.2020).
18. Серкова Е.А., Застрогина О.Б., Барботько С.Л. Исследование возможности использования новых экологически безопасных фосфорорганических антипиренов в составе связующих для пожаробезопасных материалов интерьера // Труды ВИАМ. 2019. №2 (74). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-24-34.
19. 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.
20. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
21. Крутикова А. Функционализированный оксид графена улучшает огнестойкость композитов. URL: <https://ogneportal.ru/news/2401> (дата обращения: 01.12.2020).
22. Графен в виде микрочастиц в порошке // НПК «РУСГРАФЕН»: офиц. сайт. URL: <https://rusgraphene.ru/product-page/graphene-powder> (дата обращения: 01.12.2020).
23. Wang J., Ma C., Wang P., Qiu S. et al. Ultra-low phosphorus loading to achieve the superior flame retardancy of epoxy resin // Polymer Degradation and Stability. 2018. No. 149. P. 119–128. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.01.024.
24. Yan W., Zhang M.-Q., Yu J. et al. Synergistic Flame-retardant Effect of Epoxy Resin Combined with Phenethyl-bridged DOPO Derivative and Graphene Nanosheets // Chinese Journal of Polymer Science. 2019. No. 37. P. 79–88. DOI: 10.1007/s10118-019-2175-6.