

УДК 614.841.12:536.46

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДВУХ ТИПОВ АНТИПИРЕНОВ НА ГОРЮЧЕСТЬ ОБРАЗЦОВ ИЗ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-132-140

Проведены исследования по оценке эффективности действия антипиренов на горючесть эпоксидной композиции – графена и фосфорорганического соединения DOPO-ТНРО. Концентрации вводимых антипиренов составили 2 и 4 % (по массе). Характеристики горючести определяли с использованием метода, приведенного в ГОСТ 28157–2018 и Underwriters Laboratories Inc. (UL 94), при вертикальном и горизонтальном положениях образцов. Установлено, что при введении антипиренов воспламеняемость эпоксидной композиции снижается, однако даже количества 4 % (по массе) оказалось недостаточно, чтобы обеспечить ее самозатухание при вертикальном испытании.

Ключевые слова: пожаробезопасность, горючесть, UL 94, полимерные материалы, антипирен, графен, DOPO-ТНРО.

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

STUDY OF THE EFFECT OF TWO TYPES OF FIRE RETARDANTS ON THE FLAMMABILITY OF EPOXY RESIN SAMPLES

Studies have been carried out to assess the effectiveness of fire retardants on the flammability of an epoxy composition – graphene and an organophosphorus compound DOPO-THPO. The concentrations of the added flame retardants were 2 and 4 % (mass). Flammability characteristics were determined using the method according to GOST 28157 (UL 94) with vertical and horizontal samples. It was found that the introduction of fire retardants reduces the flammability of the epoxy composition, but the introduction of even 4 % was insufficient to ensure self-extinguishing of the epoxy composition during vertical testing.

Keywords: fire safety, flammability, UL 94, polymeric material, fire retardant, graphene, DOPO-THPO.

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 Science]; e-mail: admin@kinetics.nsc.ru

Введение

Повышение пожарной безопасности применяемых полимерных материалов – одна из важнейших задач в различных отраслях промышленности. Необходимость использования огнезащищенных (имеющих низкую пожарную опасность) материалов оговорена в нормах строительной отрасли [1], автомобильного [2], железнодорожного [3] и авиационного [4, 5] транспорта, судо- и кораблестроения [6], а также космонавтики [7–9]. Достичь прогресса в данном направлении возможно, либо изменяя химический состав (строение) полимера [10], либо вводя в полимерную композицию

специальные добавки – антипирены [11], либо изменяя структуру полимерного композиционного материала (ПКМ) [12]. Задача по созданию новых полимерных материалов, в том числе обеспечивающих повышение пожарной безопасности изделий, включена в перечень «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» [13].

Изменение полимерной матрицы – это крайне сложная и дорогостоящая работа, так как необходимо повысить термостойкость полимерной цепи, снизить теплотворную способность (теплоту сгорания) и обеспечить сохранение других важных служебных характеристик – как минимум на том же уровне. При этом желательно, чтобы стоимость полимера и его переработки в конечное изделие не повысилась. В связи с тем, что указанные условия являются противоречивыми, решение задачи повышения пожаробезопасности данным путем является крайне сложным. Созданием новых материалов, прежде всего для авиационной отрасли, занимается Всероссийский институт авиационных материалов в течение уже почти 90 лет [14, 15], а исследованием процессов горения, испытаниями материалов на пожаробезопасность и созданием огнезащитных материалов – более 50 лет [16].

Разработка новой полимерной матрицы – крайне сложная, дорогостоящая и трудновыполнимая задача, поэтому в большинстве случаев для повышения пожарной безопасности материалов идут по другому пути – используют антипирены. Этот путь также не является простым, так как введение антипиренов в состав полимерной матрицы приводит в той или иной степени к изменению служебных характеристик. Кроме того, улучшение одной из характеристик пожарной опасности может приводить к ухудшению другой. Например, введение галогенсодержащих антипиренов снижает горючесть, однако приводит к увеличению оптической плотности дыма и токсичности продуктов горения, а введение гидроксидов металлов приводит к снижению физико-механических характеристик. В настоящее время во всем мире поиск и разработка новых, более эффективных антипиренов не прекращаются [17].

Успешное создание, разработка и исследование эффективности новых огнезащитных полимеров невозможно без глубокого понимания процессов горения [18]. Одной из организаций, занимающихся исследованием процессов горения, является ФГБУН «Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук», в котором выполнен комплекс работ по изучению химии горения, воспламенения и распространения пламени по поверхности полимерных материалов [19, 20].

Наиболее эффективно действующими антипиренами являются фосфорорганические соединения [21, 22]. В процессе нагрева полимера фосфор изменяет процесс термодеструкции, уменьшая выход горючих газообразных продуктов и увеличивая образование углистого остатка (пенококса). Однако в последние годы, вследствие присоединения России к организации по запрещению химического оружия, производство большинства фосфорорганических антипиренов стало невозможно ввиду того, что для их изготовления используются полупродукты (прекурсоры), входящие в список 2 «Конвенции о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении» [23]. В результате необходима разработка новых схем синтеза и состава фосфорорганических соединений, обеспечивающих пожарную безопасность полимерной матрицы [24]. Одной из важных составляющих этих исследований является максимальное снижение экологической (токсической) опасности как самих используемых антипиренов, так и продуктов термодеструкции и горения полимерных материалов, в которые вводят огнезащитные добавки [17, 22].

Сравнительно новыми, но в ряде случаев также высокоэффективными, являются наноразмерные добавки – например, наносиликаты, углеродные нанотрубки, фуллерены и др. Одним из возможных антипиренов данного типа является двумерная аллотропная модификация графита – графен, который уже производится серийно [25].

В работе, выполняемой 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», проводятся исследования по изучению эффективности действия двух типов антипиренов – нового органического фосфорсодержащего соединения и графена – на изменение характеристик горючести образцов на основе эпоксидной матрицы.

Данная работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.2. «Квалификация и исследования материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [26, 27].

Материалы и методы

Цель данной работы – оценка эффективности действия двух видов антипиренов (графена и фосфорорганического соединения ДОРО-ТНРО) на изменение горючести.

В качестве модельного полимерного материала выбрали композицию на основе эпоксидной смолы ЭД-22.

Графен изготовлен компанией ООО «Русграфен» [28].

Фосфорорганический антипирен ДОРО-ТНРО – новый антипирен с низким содержанием фосфора и не содержащий галогены [29], изготовлен в Государственной ведущей лаборатории пожарных наук Университета науки и технологии Китая и предоставлен для выполнения данного исследования. Метод синтеза и химическая структура антипирена приведены в работах [29, 30]. Изготовление образцов, содержащих графен и фосфорорганическое соединение ДОРО-ТНРО, выполняли по методикам, изложенным в работах [29–31], согласно которым фосфорорганический антипирен является высокоэффективным соединением. Для обеспечения действия по переводу эпоксидного полимера из категории сгорающих в категорию самозатухающих необходимо введение в композицию всего 2,5 % (по массе) антипирена, что эквивалентно концентрации 0,25–0,33 % (по массе) фосфора в полимере.

Состав образцов, изготовленных для проведения исследований, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав композиций образцов для исследования

Компоненты образцов	Весовые части компонентов в композиции							
	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
ДОРО-ТНРО	–	–	–	2	4	2	3	1

Оценку эффективности действия антипиренов на горючесть образцов из эпоксидной смолы проводили по ГОСТ 28157–2018 [32]. Данный метод аналогичен широко применяемому международно признанному стандарту Underwriters Laboratories Inc. (UL 94; разделы 7 и 8) [33]. Испытания проводили в горизонтальном (метод А – по ГОСТ 28157–2018; метод Horizontal Burning Test (НВ) – по UL 94) и вертикальном (метод Б по ГОСТ 28157–2018; метод 50 W (20 mm) Vertical Burning Test – по UL 94) положениях. Данный метод испытаний на горючесть также включен в стандарт Международной электротехнической комиссии IEC 60695-11-10. Метод испытаний по

UL 94 как стандарт, обеспечивающий безопасность материалов и продуктов, включен в базу American National Standard (ANSI) США. Горизонтальный метод испытаний аналогичен американскому стандарту ASTM D 635, а вертикальный метод – ASTM D 3801.

Для испытаний изготовлены различные композиции образцов размером $125 \times 13 \times 3$ мм. В соответствии со стандартом UL 94 испытания в горизонтальном положении проводили на трех параллельных образцах, а в вертикальном положении – на пяти. Перед проведением испытаний все образцы подвергали кондиционированию в течение не менее 48 ч при температуре 23 ± 2 °C и относительной влажности 50 ± 5 % (по ГОСТ 12423–2013 (ISO 291:2008)).

При испытаниях на скорость распространения пламени (горизонтальное горение) на каждый испытываемый образец наносятся метки на расстоянии 25 и 100 мм от свободного конца образца (тот конец, который будет подвергаться воздействию пламени горелки). Другим концом образец закрепляют в зажиме лабораторного штатива, установленного в испытательной камере. Образец располагается таким образом, чтобы его продольная ось находилась в горизонтальном положении, а поперечная – под углом 45 градусов к горизонтали. В качестве источника воспламенения служит пламя лабораторной горелки Бунзена (диаметр сопла 9,5 мм) высотой 20 мм (по UL 94). Продолжительность воздействия пламени горелки на образец составляет 30 с. В процессе испытания регистрируют время прохождения пламенем горелки первой и второй меток. По результатам испытаний рассчитывают скорость распространения пламени по поверхности образца. В том случае, если скорость распространения пламени по поверхности образца толщиной 3 мм и более составляет не более 40 мм/мин или пламя не доходит до второй метки и образец затухает, такому образцу присваивается категория ПГ – по ГОСТ 28157–2018 или НВ – по UL 94.

При испытаниях на вертикальное горение образцы закрепляют в вертикальном положении за верхний конец. Пламя горелки Бунзена высотой 20 мм подводят к свободному (нижнему) концу на 10 с – образец должен быть погружен в пламя на 10 мм. После того как образец прекращает самостоятельно гореть, пламя немедленно подводят к образцу и повторяют процесс поджигания. При испытаниях регистрируют продолжительность остаточного самостоятельного горения образца после каждого его поджигания, а также продолжительность тления, длину прогорания (прогорание до зажима) и наличие падающих горящих капель, способных поджечь хлопковую вату. По результатам испытаний образцы классифицируют по группам: ПВ-0, ПВ-1 и ПВ-2 – по ГОСТ 28157–2018 или V-0, V-1 и V-2 – по UL 94 (табл. 2).

Таблица 2

**Сводные требования по классификации материалов
при испытаниях на вертикальное горение по UL 94 и ГОСТ 28157–2018**

Критерий оценки	Классификация по UL 94 (ГОСТ 28157–2018)		
	V-0 (ПВ-0)	V-1 (ПВ-1)	V-2 (ПВ-2)
Продолжительность горения каждого образца при первом t_1 и втором t_2 приложениях пламени, с	≤ 10	≤ 30	≤ 30
Суммарная продолжительность горения пяти образцов ($t_1 + t_2$), с	≤ 50	≤ 250	≤ 250
Суммарная продолжительность горения и тления t_3 каждого образца после второго приложения t_2 пламени ($t_2 + t_3$), с	≤ 30	≤ 60	≤ 60
Наличие образцов, горевших или тлевших до зажима	Не допускается		
Наличие падающих капель или частиц, зажигающих вату	Не допускается		Допускается

Результаты и обсуждение

Ранее проведены испытания рассматриваемых полимерных композиций с использованием метода кислородного индекса [30]. Получено, что для двух композиций

(3 и 8) величина кислородного индекса равна или превышает 27 %. Еще для трех композиций (2, 6 и 7) она близка к 27 %. Обычно для обеспечения самозатухаемости образцов при испытаниях их на горючесть в вертикальном положении достаточно достижения величины кислородного индекса, равной 27 %, – поэтому сначала проведены испытания образцов всех изготовленных композиций на горючесть в вертикальном положении. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты испытаний образцов эпоксидных композиций при полном сгорании до зажимов и наличии горящих капель, поджигающих хлопковую вату, на распространение пламени вертикальным методом по UL 94 (ГОСТ 28157–2018)

Условный номер композиции	Условный номер образца	Продолжительность горения t_1 , с	Суммарная продолжительность горения ($t_1 + t_2$) для пяти образцов, с
1	1	173	1051
	2	185	
	3	205	
	4	228	
	5	260	
2	1	124	849
	2	207	
	3	198	
	4	169	
	5	151	
3	1	109	621
	2	140	
	3	124	
	4	119	
	5	129	
4	1	103	487
	2	81	
	3	86	
	4	128	
	5	89	
5	1	97	505
	2	111	
	3	94	
	4	96	
	5	107	
6	1	92	441
	2	78	
	3	109	
	4	88	
	5	74	
7	1	112	511
	2	90	
	3	100	
	4	112	
	5	97	
8	1	85	412
	2	79	
	3	83	
	4	80	
	5	85	

Образцы всех композиций при испытаниях вертикальным методом на скорость распространения пламени не соответствуют требованиям по вертикальным испытаниям – хуже V-2 (ПВ-2). Каждый из испытанных образцов для всех композиций уже при первом поджигании воспламенялся и распространял пламя вверх по всей поверхности вплоть до зажима. Продолжительность самостоятельного горения каждого из образцов для всех композиций превышала предельно допустимые 30 с, а суммарная продолжительность горения пяти образцов для любой из композиций превышала предельно допустимые 250 с. При испытании от всех образцов отделялись горящие падающие куски, поджигающие расположенную внизу хлопковую вату. Повторное подведение пламени к образцам не проводилось, так как и после первого воздействия образцы сгорали полностью. Поэтому продолжительность горения (t_2) и тления (t_3) не определяли. Таким образом, все испытанные композиции образцов не соответствуют даже самым мягким требованиям испытаний по вертикальной горючести.

При введении антипиренов происходит уменьшение продолжительности самостоятельного горения с ~200 с (неогнезащищенная композиция 1) до 80–100 с, т. е. в 2–2,5 раза, однако действия антипиренов недостаточно, чтобы образец стал самозатухающим.

В работах [29, 31] при аналогичных концентрациях фосфорорганического антипирена удалось достичь для эпоксидных композиций категорий V-0 или V-1 по UL 94, однако исходная неогнезащищенная эпоксидная композиция в их случае имела более высокий кислородный индекс (26 %).

Вследствие того, что образцы всех испытанных композиций не соответствуют требованиям при вертикальных испытаниях, принято решение оценить скорость распространения пламени по горизонтальному образцу. Результаты испытаний приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Результаты испытаний образцов эпоксидных композиций
на распространение пламени горизонтальным методом по UL 94**

Условный номер композиции	Условный номер образца	Продолжительность прохождения между метками, с	Общая продолжительность горения, с	Общая длина прогорания, мм	Скорость распространения пламени, мм/мин	Примечание
1	1	165	–	125	27,1	Догорел до зажима
	2	166	–	125	27,1	Догорел до зажима
	3	182	–	125	24,7	Догорел до зажима
2	1	185	–	125	24,3	Догорел до зажима
	2	183	–	125	24,6	Догорел до зажима
	3	191	–	125	23,6	Догорел до зажима
3	1	195	–	125	23,1	Догорел до зажима
	2	–	38	5	–	Не догорел до первой метки
	3	217	–	125	20,7	Догорел до зажима
4	1	–	207	42	–	Не догорел до второй метки
	2	–	218	70	–	Не догорел до второй метки
	3	–	280	72	–	Не догорел до второй метки
5	1	–	159	39	–	Не догорел до второй метки
	2	312	–	125	14,4	Догорел до зажима
	3	–	178	56	–	Не догорел до второй метки
6	1	–	119	37	–	Не догорел до второй метки
	2	156	–	125	28,8	Догорел до зажима
	3	–	164	51	–	Не догорел до второй метки
7	1	–	200	70	–	Не догорел до второй метки
	2	–	219	62	–	Не догорел до второй метки
	3	–	211	75	–	Не догорел до второй метки
8	1	–	234	75	–	Не догорел до второй метки
	2	–	43	13	–	Не догорел до первой метки
	3	–	227	74	–	Не догорел до второй метки

Из данных, представленных в табл. 4, видно, что образцы всех композиций при испытаниях горизонтальным методом на скорость распространения пламени соответствовали классификации НВ по UL 94. Образцы без антипирена (композиция 1) или имеющие в своем составе только графен (композиции 2 и 3) горели и распространяли пламя по всей поверхности. При этом вполне ожидаемо скорость распространения пламени уменьшалась по мере увеличения концентрации антипирена. При введении в состав композиции фосфорорганического антипирена ДОРО-ТНРО или при одновременном введении графена и ДОРО-ТНРО скорость распространения пламени снижалась еще больше, горение становилось неустойчивым и пламя, как правило, погасало, не доходя до второй метки.

Заключения

Исследовано влияние двух типов антипиренов – графена и фосфорорганического соединения ДОРО-ТНРО – на характеристики горючести эпоксидных композиций.

Характеристики горючести определены при вертикальном и горизонтальном (распространение пламени) испытаниях по стандартам UL 94 и ГОСТ 28157–2018.

Установлено, что введение антипиренов в выбранных концентрациях уменьшает горючесть эпоксидных композиций, однако этого недостаточно для обеспечения их самозатухаемости.

В случае оценки пожарной опасности стеклопластиков введение данных антипиренов в выбранных концентрациях может оказаться более эффективным, так как на действие антипиренов будет накладываться действие наполнителя. Целесообразно продолжить исследования в данном направлении.

Статья подготовлена в рамках выполнения работ по гранту РНФ 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. О пожарной безопасности: Федер. закон от 21.12.1994 № 69-ФЗ (в ред. от 28.05.2017 № 100-ФЗ). URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_5438 (дата обращения: 09.02.2021).
2. ГОСТ 25076–81. Материалы неметаллические для отделки интерьера автотранспортных средств. Метод определения огнеопасности. М.: Изд-во стандартов, 2003. 4 с.
3. ГОСТ Р 55183–2012. Вагоны пассажирские локомотивной тяги. Требования пожарной безопасности. М.: Стандартинформ, 2013. 16 с.
4. Нормы летной годности самолетов транспортной категории: АП-25: утв. Постановлением 28-й сессии Совета по авиации и использованию воздушного пространства 11.12.2008. Изд. 5-е с поправками 1–8. М.: Авиаиздат, 2015. 288 с.
5. 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/text-idx?SID=9091f0ebbf1539cdb87015908ad369&mc=true&node=pt14.1.25&rgn=div5> (дата обращения: 01.12.2020).
6. Международный кодекс по применению процедур испытания на огнестойкость 2010 года (Кодекс ПИО 2010). Резолюция MSC.307(88) ИМО = International Code for Application of Fire Test Procedures, 2010 (2010 FTR Code, IMO resolution MSC.307(88)). СПб.: ЦНИИМФ, 2011. 60 с.
7. ГОСТ Р ИСО 14624-1–2010. Системы космические. Безопасность и совместимость материалов. Часть 1. Определение воспламеняемости материалов в направлении вверх. М.: Стандартинформ, 2011. 15 с.

8. ГОСТ Р ИСО 14624-2-2010. Системы космические. Безопасность и совместимость материалов. Часть 2. Определение воспламеняемости изоляции электрических проводов и вспомогательных материалов. М.: Стандартинформ, 2012. 18 с.
9. ГОСТ Р ИСО 14624-4-2010. Системы космические. Безопасность и совместимость материалов. Часть 4. Определение воспламеняемости материалов в вертикальном направлении в среде сжатого кислорода или в среде, обогащенной кислородом. М.: Стандартинформ, 2011. 8 с.
10. Van Krevelen D.W., Te Nijenhuis K. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction From Additive Group Contributions*. 4th Revised Edition. Elsevier Science & Technology, 2009. 1004 p.
11. Кодолов В.И. *Замедлители горения полимерных материалов*. М.: Химия, 1980. 274 с.
12. 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.
13. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
14. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
15. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
16. Barbotko S.L. Ways of providing fire safety of aviation materials // *Russian Journal of General Chemistry*. 2011. Vol. 81. No. 5. P. 1068–1074.
17. *Flame Retardant Chemicals: Technologies and Global Markets*. BCC Research, 2018. 128 p.
18. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. *Горение полимерных материалов*. М.: Химия, 1981. 280 с.
19. 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. DOI: 10.1016/j.proci.2020.07.082. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1540748920305320> (дата обращения: 14.12.2020).
20. Jayarama K.J.V., Srivatsa K.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. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178545>.
21. Тужиков О.И., Хохлова Т.В., Бондаренко С.Н. и др. *Эластомеры и пластики с пониженной горючестью*. Волгоград: Волгоград. гос. техн. ун-т, 2005. 230 с.
22. *Polymer Green Flame Retardant* / ed. C.D. Papaspyrides, P. Kiliaris. Elsevier, 2014. 943 p.
23. Конвенция о химическом оружии / Организация по запрещению химического оружия. URL: http://www.opcw.org/sites/default/files/documents/CWC/CWC_ru.pdf (дата обращения: 10.02.2021).
24. 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: 10.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-24-34.
25. Леонов Д.В. Разработка полиамида-6 функционального назначения, модифицированного окисленным графитом: дис. ... канд. техн. наук. Саратов: Сарат. гос. тех. ун-т им. Ю.А. Гагарина, 2018. 163 с.
26. 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.

27. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.
28. Графен в виде микрочастиц в порошке. URL: <https://rusgraphene.ru/product-page/graphene-powder> (дата обращения: 10.02.2021).
29. Wang J., Ma C., Wang P. 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.
30. Барботько С.Л., Боченков М.М., Вольный О.С., Коробейничев О.П., Шмаков А.Г. Оценка эффективности антипиренов, перспективных для создания новых полимерных композиционных материалов, предназначенных для авиационной техники // Труды ВИАМ. 2021. № 2 (96). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.02.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-2-20-29.
31. 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.
32. ГОСТ 28157–2018. Пластмассы. Методы определения стойкости к горению. М.: Стандартинформ, 2018. 11 с.
33. Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances: UL 94. Underwriters Laboratories Inc., 2006. 54 p.