

Влияние комплексного антипирена на физико-химические свойства ортофталевой ненасыщенной смолы
Effect of complex flame retardant on physico-chemical properties of orthophthalic unsaturated resin

*Ю.М. ЕВТУШЕНКО¹, Ю.А. ГРИГОРЬЕВ¹, И.О. КУЧКИНА¹,
Е.В. АФОШИНА², Г.А. КРУШЕВСКИЙ²*
*Y.M. YEVTUSHENKO¹, Y.A. GRIGORIEV¹, I.O. KUCHKINA¹,
E.V. AFOSHINA², G.A. KRUSHEVSKY²*

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН), Москва

² Публичное акционерное общество «Электроизолит», Московская обл, Сергиево-Посадский р-н, г Хотьково

¹ N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials
Russian Academy of Sciences (ISPM RAS), Moscow

² Electroizolit PJSC, Moscow region
evt-yuri@mail.ru

В работе представлен краткий обзор результатов исследований снижения горючести композиционных материалов на основе ненасыщенных полиэфирных смол. Разработана и исследована трудногорючая ортофталевая ненасыщенная смола на основе комплексного антипирена. Показано, что категория стойкости к горению смолы достигается при 15–20%-ном наполнении комплексным антипиреном на основе полифосфата аммония, меламин и пентаэритрит. Оценены кинетика отверждения и физико-механические свойства композиционного материала.

Ключевые слова: ненасыщенная полиэфирная смола, антипирен, горючесть, полифосфат аммония, меламин, пентаэритрит

A brief review of the results of studies on reducing the combustibility of composite materials based on unsaturated polyester resins is presented. A flame retardant orthophthalic unsaturated resin based on a complex flame retardant was developed and studied. It is shown that the category for resistance to burning of the resin is achieved with 15–20% filling of the complex flame retardant based on ammonium polyphosphate, melamine and pentaerythritol. The kinetics of curing and physical and mechanical properties of the composite material are evaluated.

Keywords: unsaturated polyester resin, flame retardant, flammability, ammonium polyphosphate, melamine, pentaerythritol

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-1-2-26-29

Трудногорючие композиционные материалы на основе ненасыщенных полиэфирных смол (НПС) наиболее широко применяют в общественном транспорте, авиации, судостроении, строительстве и в различных промышленных отраслях. Основные достижения в области создания трудногорючих НПС на рубеже 21-го века отражены в обзоре Е.Д. Уэйля [1]. Для испытания трудногорючих НПС в США используют ASTM E-84: 25-туннельная печь (определение скорости горения, присутствующей во многих строительных нормах), радиационная панель E 162, дымовая камера E-662 NBS, а также определение скорости тепловыделения калориметрическим методом ASTM E 1354 (конусный калориметр). Для определения категории стойкости к горению композиционных материалов используют стандарт UL 94 (скорость горения, время угасания, образование капель, время послесвечения).

Для снижения горючести НПС довольно широко применяли галогенсодержащие соединения – хлорэндиковый и тетрабромфталевый ангидриды, некоторые другие соединения, а также синергетик оксид сурьмы. Однако из-за выделения токсичных продуктов при горении соединения, содержащие галоген и сурьму, постепенно вытеснялись другими антипиренами.

Некоторые альтернативные антипирены представлены в работе [2]. Авторы считают, что наиболее перспективными являются многокомпонентные антипирены, и поиск компонентов-синергетиков является наиболее актуальной задачей. В работе изучено влияние ряда антипиренов на горючесть ортофталевой НПС холодного отверждения: ZnO B₂O₃·2H₂O, ZnSnO₃/ZnSn(OH)₆, меламин полифосфат, полифосфат аммония (APP), бора меламин, монтморил-

лонит (ММТ) и ММТ, модифицированный солями четвертичного аммония, терморасширяющийся графит, синтетический диоксид кремния.

В статье сформулированы следующие выводы:

- безгалогенные модификаторы позволяют получить экологически чистые композиционные материалы на основе НПС;
- гидроксид алюминия (ГА) и галогенсодержащие соединения являются эффективными антипиренами, однако их использование негативно влияет на физико-механические свойства НПС, способствует повышенному образованию сажи монооксида углерода;
- нанодобавки обладают рядом преимуществ в сравнении с традиционными антипиренами, однако их необходимо использовать в сочетании с другими антипиренами, и в ряде случаев возникают трудности их диспергирования, а четвертичные соли аммония обладают каталитическим эффектом, усиливающим горение полимера;
- эффективным решением является использование модификаторов на основе фосфора и азота в сочетании с нанодобавками, особенно с терморасширяющимся графитом и синтетическим диоксидом кремния. Многокомпонентные антипирены позволяют понизить пик тепловыделения HRR на 38–70% и повысить КИ на 20–35%;
- по данным сканирующей электронной спектроскопии, в многокомпонентных системах наблюдается достаточно эффективное диспергирование нанодобавок и отсутствие агломератов. Обработка ультразвуком способствует интеркаляции модификаторов.

Использование многокомпонентных антипиренов в ряде случаев позволяет уменьшить наполнение ими НПС и повысить физико-механические характеристики композитов.

В настоящее время наиболее широко применяют ГА [3]. Этот антипирен практически заменил традиционно применявшийся гексабромциклододекан, основными недостатками которого являлись интенсивное дымовыделение, токсичность продуктов горения и корродирующие продукты термодеструкции. Однако для получения композиционных материалов с показателем стойкости к горению V_0 согласно стандарту UL-94 необходимо вводить не менее 60% антипирена, что отрицательно сказывается на физико-механических свойствах композиционного материала.

Гидроксид магния (ГМ) отщепляет воду при более высокой температуре, чем ГА. В работе [4] изучено влияние концентрации ГА в НПС методом конусной калориметрии. Установлено, что время воспламенения увеличивается с увеличением концентрации ГМ. Пик тепловыделения (HRRpeak) образцов, содержащих 35%, 45% и 55% ГМ, уменьшился на 60%, 66% и 75% соответственно, а также уменьшилась средняя скорость потери массы (MLR_{Δv}). Образец с 55% ГМ показал максимальный эффект подавления дыма.

Считают, что более эффективным является антипирен на основе смеси ГА и ГМ [5]. Показано, что оптимальное соотношение компонентов ГА:МА = 40:10 (%). Этот антипирен повышает термостабильность композиционного материала. В то же время прочность на растяжение уменьшается на 64%, а твердость увеличивается на 64,5%.

Свойства трудногорючих НПС с антипиренами на основе ГА и АРР изучены в работе [6]. Синергизм при использовании этих антипиренов не был обнаружен. Увеличение массовой доли АРР понижает пик тепловыделения, однако повышение вязкости НПС создает трудности при переработке.

В работе [7] методом конусной калориметрии изучены свойства НПС с 5%-ным наполнением наноорганобентонитом (ОММТ). Степень диспергирования нанодобавки зависит от типа модификатора наноглины. Показано, что пик тепловыделения снижается на 23–27%, а в сочетании с ПФА эта величина уменьшается на 60–70%.

Кинетические исследования огнезащитных ненасыщенных полиэфирных нанокомпозитов показали, что индукционный период отверждения уменьшается с увеличением содержания ГА, а также при содержании 1% масс. ОММТ [8]. При содержании ОММТ 5% масс. индукционный период уменьшается незначительно и остается практически неизменным при 10%-ном содержании ОММТ. Эти данные свидетельствуют о том, что ОММТ является промотором полимеризации только при достаточно малых концентрациях (~1%). Концентрация ПФА незначительно влияет на вязкость НПС, и этот антипирен не является промотором полимеризации.

При содержании 7,5% терморасширяющегося графита композиционный материал на основе НПС является самозатухающим. Дальнейшее снижение горючести может быть достигнуто в сочетании с ПФА и бромсодержащими антипиренами, содержащими триоксид сурьмы [9].

В литературе также представлены результаты использования интумесцентных матов для огнезащиты изделий из НПС [10], огнезащитные свойства композиционного материала на основе НПС, ГА и технического углерода [11]. Комбинация цианурата меламина с трифенилфосфатом для снижения горючести НПС описана в работе [12]. Синергизм снижения горючести обнаружен для антипирена на основе ГА или ПФА с диметилметилфосфонатом [13]. В работе [14] представлены результаты исследования огнезащитных свойств НПС с антипиренами на основе микрооксидов кремния и алюминия с наноразмерным гидроксидом магния. Влияние добавок фурановых смол на горючесть НПС изучено в работе [15]. Синтезирован акрилатный фосфорсодержащий олигомер, и на его основе получена трудногорючая НПС. Смола охарактеризована методом конусной калориметрии [16]. Результаты аналогичного модифицирования полимерной матрицы представлены в работе [17].

Приведенные данные свидетельствуют о необходимости поиска новых многокомпонентных антипиренов для получения трудногорючих ненасыщенных полиэфирных смол. Галогенсодержащие антипирены экологически небезопасны и постепенно вытесняются безгалогенными антипиренами. Гидроксид алюминия является наиболее эффективным антипиреном, однако в силу необходимости использования высоконаполненных композитов в ряде случаев не обеспечиваются требуемые физико-механические характеристики. Изучение других альтернативных антипиренов для НПС огра-

ничивается констатацией снижения горючести, однако при этом в большинстве случаев отсутствуют характеристики трудногорючих свойств композитов на основании требований действующих стандартов. Целью настоящей работы является изучение свойств трудногорючей НПС на основе фосфор- и азотсодержащих антипиренов.

Материалы и методы

Определение категории стойкости к горению проводили в соответствии со стандартом UL 94. The Standard for Safety of Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances testing. Соответствует ГОСТ 28157-89. «Методы определения стойкости к горению».

Испытания на растяжение проводили по ГОСТ 11262-80 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение.» на динамической электромеханической машине ZWICK, тип 1464, датчик силы 5000 Н. Скорость движения зажимов 10 мм/мин.

Кислородный индекс (КИ) определяли по ГОСТ 21793-76. «Пластмассы. Метод определения кислородного индекса.»

Кривые ДСК и ТГА записывали на приборе STA 449F3 Jupiter фирмы NETZSCH. Вязкость смол определяли по ГОСТ 8420-74.

В работе использовали полифосфат аммония марки АРР-4 (форма II) фирмы БТЭ, пентаэритрит технический «в.с.» по ГОСТ 9286-2012 ($t_{пл.} = 531–532$ К), меламин по ГОСТ 7579-76, ортофталевая смола ПН-1 ПАО «Электроизолит».

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе изучено влияние комплексного антипирена на основе фосфор- (полифосфат аммония, ПФА), азот- (меламин, МЕЛ) и углеродсодержащих (пентаэритрит, ПЭР) соединений на горючесть (стандарт UL 94) и некоторые технологические характеристики ортофталевой смолы ПН-1. Выбор компонентов комплексного антипирена основан на их функциональных свойствах. ПФА является источником кислоты, которая при повышенной температуре образует фосфорорганические соединения, при термодеструкции которых могут образовываться негорючие термостойкие керамоподобные структуры на основе (поли)оксонитридов фосфора [18]. Для снижения горючести и в качестве источника азота для повышения выхода (поли)оксонитридов фосфора в комплексный антипирен введен МЕЛ. ПЭР является источником аморфного углерода, который участвует в формировании барьерного слоя (твердой пены) на поверхности композиционного материала. На основании данных по кислородному индексу (КИ) композиционных материалов на основе смолы ПН-1 и комплексных антипиренов с различным содержанием компонентов найдено их оптимальное соотношение. В таблице 1 приведены свойства образцов смолы ПН-1 с различной массовой долей антипирена. Отверждение проводили в присутствии пероксида метилэтилкетона и нафтена кобальта при 25°C. Перед испытаниями образцы кондиционировали при 20°C в течение 48 ч. Для сравнения испытаны образцы ортофталевой смолы с 55%-ным наполнением $Al(OH)_3$; прочность при разрыве 28 Н/мм²; относительное удлинение 3,0%; категория стойкости к горению V_0 , кислородный индекс 31,0%.

Таблица 1. Свойства смолы ПН-1 с различным содержанием антипирена.

Характеристики	Массовая доля антипирена, %				
	0	10	15	20	25
Категория стойкости к горению	горит	горит	V_0	V_0	V_0
Кислородный индекс, %	17,6	24,5	30,8	38,5	39,7
Прочность при разрыве, Н/мм ²	41	34	31	28	27
Относительное удлинение, %	4,0	3,7	3,6	3,0	–
Вязкость ВЗ-246, $D = 6$ мм, 20°C	30	–	90	115	–

Из данных таблицы 1 следует, что категория стойкости к горению V_0 может быть достигнута при 15%-ном наполнении антипиреном, поскольку КИ данного образца близок к таковому для трудногорючей смолы с 55%-ным наполнением $Al(OH)_3$ (КИ=31%). Однако в некоторых случаях показатель V_0 для 15%-ного наполнения невоспроизводим (табл. 2). Образцы изготовлены в двух различных лабораториях.

Из таблицы 2 видно, что невоспроизводимые результаты определения категории стойкости к горению при 15%-ном наполнении

Таблица 2. Показатели стойкости к горению смолы ПН-1.

Критерии оценки	Категории стойкости к горению			Результаты испытаний образцов 1–6					
				Наполнение 15%			Наполнение 20%		
	V ₀	V ₁	V ₂	1	2	3	4	5	6
Время горения образца, с	<10	<30	<30	7	9	>10	>10	4	7
Время горения серии из пяти образцов, с	<50	<250	<250	39	47	>250	>250	35	48
Время горения и тления образца после второго приложения пламени, с	<30	<60	<60	5	8	>60	>60	7	8
Образцы, прогоревшие до зажима	–	–	–	–	–	+	+	–	–
Капли, зажигающие вату	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Категория стойкости к горению	–	–	–	V ₀	V ₀	–	–	V ₀	V ₀

1 – образец изготовлен в лаборатории №1 (ПЭР высший сорт, микронизированный); 2 – образец изготовлен в лаборатории №2 (ПЭР высший сорт, микронизированный); 3 – образец изготовлен в лаборатории №2 (ПЭР 1-й сорт); 4 – образец изготовлен в лаборатории №2 (ПЭР высший сорт, немикронизированный); 5 – образец изготовлен в лаборатории №1 (ПЭР высший сорт, микронизированный); 6 – образец изготовлен в лаборатории №2 (ПЭР 1-й сорт).

возникают по двум причинам – в случае достаточно крупных частиц ПЭР и при использовании ПЭР 1-го сорта с температурой плавления ниже 254°C. В первом случае невоспроизводимые показатели стойкости к горению, очевидно, связаны с неравномерным распределением ПЭР в смоле. Снижение температуры плавления ПЭР происходит из-за примеси в нем дипентаэритрита, функциональность которого меньше ПЭР. В этом случае имеет место некоторый дисбаланс реагентов антипирена, что отрицательно сказывается на его эффективности.

Компоненты комплексного антипирена и их взаимное влияние охарактеризованы методами термогравиметрии (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Результаты представлены в таблице 3.

Взаимное влияние компонентов, в первую очередь, связано с понижением температуры термодеструкции смесей по сравнению с индивидуальными компонентами. При взаимодействии ПФА и ПЭР теплопоглощение увеличивается практически на порядок, тем самым снижая температуру в зоне горения. Однако потеря массы ПФА в присутствии МЕЛ и ПЭР увеличивается, что негативно влияет на кратность пенококсообразования.

Таблица 3. Данные ДСК и ТГА компонентов антипирена и их взаимодействия.

Полифосфат аммония	
Комплексные пики: 1) при 256,2°C; ΔH = -5,5 Дж/г; 2) при 351,0°C; ΔH = -467 Дж/г; Остаточная масса при 597,8°C 73,3%	
Меламин	
Комплексный пик при 349,1°C; ΔH = -799 Дж/г; Остаточная масса при 497,9°C 25,3%	
Пентаэритрит	
Комплексные пики: 1) при 192,3 °C; ΔH = -229 Дж/г; 2) при 307,3°C; ΔH = -325 Дж/г; Остаточная масса при 598°C 3,9%	
Смесь полифосфат аммония:пентаэритрит (3:1) масс.	
Комплексные пики: 1) при 184,3°C; ΔH = -25,2 Дж/г; 2) дублет при ~285°C и 317,6°C; ΔH = -2887 Дж/г; Остаточная масса при 598°C 44,1%	
Смесь полифосфат аммония:меламин	
Комплексные пики: 1) при 323°C; ΔH = 5,6 Дж/г; 2) при 339,9°C; ΔH = -295 Дж/г; Остаточная масса при 597,8°C 41%	
Смесь пентаэритрит:меламин	
Комплексные пики: 1) при 189,9°C; ΔH = -159 Дж/г; 2) при 342°C; ΔH = -17 Дж/г; Остаточная масса при 597,8°C 1,7%	

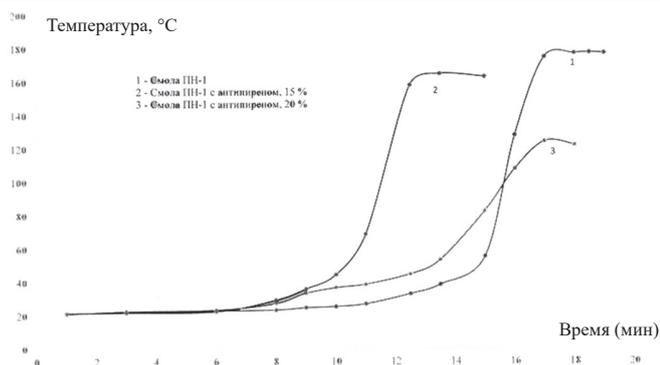


Рис. 1. Кривые отверждения смол в координатах температура–время.

На рис. 1 представлены кривые отверждения смол в координатах температура–время. Введение комплексного антипирена в смолу ПН-1 в количестве 15% уменьшает продолжительность индукционного периода отверждения. Этот эффект, по-видимому, обусловлен наличием третичного азота в МЕЛ, который катализирует распад пероксидов. При увеличении массовой доли антипирена до 20% кривая полимеризации приобретает бимодальный характер. Через 8 мин наблюдается слабый экзотермический эффект, сопоставимый по времени со смолой, содержащей 15% антипирена. Возобновление роста цепи наблюдается через 14 мин. Очевидно, замедление роста цепи в пределах 10–14 мин экспозиции связано с повышением теплоотвода экзотермической реакции антипиреном. При этом продолжительность индукционного периода отверждения наполненной и ненаполненной смол сопоставима. Следует полагать, что бимодальный режим отверждения реализуется при температуре ниже 25°C, но при повышении температуры возможен мономодальный экзотермический эффект.

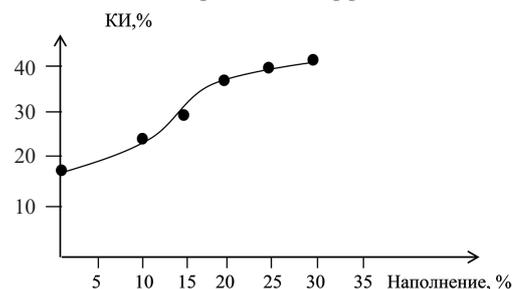


Рис. 2. Зависимость КИ образцов от массовой доли антипирена.

Об изменении характера теплопереноса может свидетельствовать зависимость КИ образцов от массовой доли антипирена (рис. 2). Именно в области 15–20%-ного наполнения антипиреном наблюдается наиболее ошутимое снижение горючести композиционного материала.

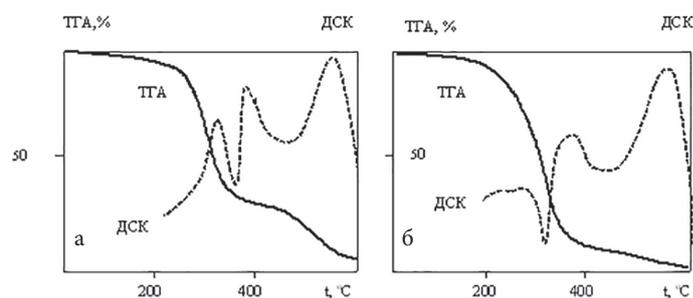


Рис. 3. Кривые ТГА и ДСК ортофталевой смолы ПН-1 с 15%-ным наполнением антипиреном (а) и неаполненной ПН-1(б).

По данным термогравиметрии (рис. 3а) термодеструкция смолы ПН-1 с 15%-ным содержанием антипирена, соответствующей категории стойкости к горению V₀, представлена тремя экзотермическими пиками при 360, 382 и 540°C. соответственно. Термодеструкция смолы ПН-1 без введенного антипирена протекает иначе – потеря массы в области 400°C сопровождается эндотермическим эффектом (рис. 3б) и аналогичными на рис. 3а экзотермическими эффектами при 420 и 540°C. На основании полученных данных следует полагать, что формирование барьерного слоя, препятствующего доступу тепла к поверхности композита, связано с экзотер-

мическими реакциями в области 360°C и катализируемыми продуктами термодеструкции компонентов антипирена. К таковым в первую очередь следует отнести МЕЛ и ПФА, термодеструкция которых индивидуально и в смеси имеет место в области 350°C с образованием каталитически активных азотсодержащих продуктов.

На основании полученных результатов и с учетом литературных данных структуру поверхности трудногорючей смолы ПН-1 при нагревании выше 400°C можно представить следующей схемой (рис. 4):

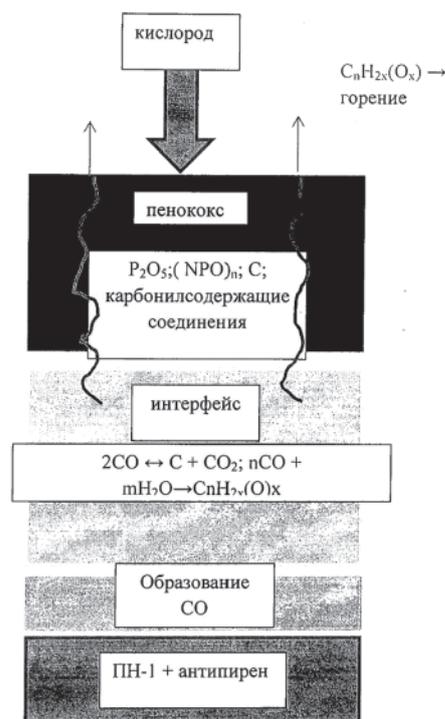


Рис. 4. Структура поверхности трудногорючей смолы ПН-1 при 400°C.

Формирование пенококка на поверхности огнезащитных покрытий на основе ПФА происходит при температуре 300°C [18]. Пенококк препятствует доступу кислорода к поверхности композита и таким образом создаются условия для пиролиза органической составляющей композита с выделением монооксида углерода и воды. Монооксид углерода при определенных условиях способен вступать в реакцию с водой с образованием легких углеводородов, которые могут проникать через барьерный слой в зону горения. Одновременно СО может диспропорционировать с образованием аморфного углерода и СО₂, причем скорость этой реакции увеличивается с увеличением температуры. Образование аморфного углерода способствует формированию более устойчивого барьерного слоя на поверхности композиционного материала.

Выводы

Изучены физико-механические свойства и горючесть композиционного материала на основе ортофталевой смолы и комплексного антипирена. Показано, что при 20%-ном содержании антипирена композит соответствует категории стойкости к горению V₀ (стандарт UL 94) и ПВ-0 по ГОСТ 28157-89. Предложена схема структуры поверхности композиционного материала при горении.

Литература

1. E.D. Weil, S.V. Levchik. Review Commercial Flame Retardancy of Unsaturated Polyester and Vinyl Resins: Review. *J. Fire Sci.* 2004. V. 22. No. 4. P. 293–303.
2. E. Kicko-Walczak, G. Rymarz. Flame-Retardant Unsaturated Polyester Resins: An Overview of Past and Recent Developments. 10th International Conference on Composite Science and Technology ICCST/10 A.L. Araújo, J.R. Correia, C.M. Mota Soares, et al. (Editors) © IDMEC 2015. December 20th 2017. DOI: 10.5772/intechopen.72536.

3. M. Rakotomalala, S. Wagner, M. Doring. Recent developments in halogen free flame retardant for epoxy resins for electrical and electronic applications. *Journal of Materials.* 2010. V.3. P. 4300–4327.
4. H. Tang, X. Zhou, X. Liu. Effect of Magnesium Hydroxide on the Flame Retardant Properties of Unsaturated Polyester Resin. *Procedia Engineering.* 2013. V. 52. P. 336341.
5. J. Klemeš, P. Y. Liew, W. S. Ho, J. S. Lim. Synthesis and Characterisation of Unsaturated Polyester Resin /Aluminium Hydroxide/Magnesium Hydroxide Fire Retardant. *Composite Chem. Eng. Transactions.* 2017. V. 56. A publication of the Italian Association of Chemical Engine resin.
6. T.D. Hapuarachchi, T. Peijs. Aluminium trihydroxide in combination with ammonium polyphosphate as flame retardants for unsaturated polyester resin. *eXPRESS Polymer Letters.* 2009. V. 3. No.11. P. 743–751.
7. S. Nazare, B. K. Kandola and A. R. Horrocks. Flame-retardant unsaturated polyester resin incorporating nanoclays. *Adv. Technol.* 2006. V. 17. P. 294–303.
8. C. M.C. Pereira, A. T. Marques. Kinetic studies of flame-retardant unsaturated polyester nanocomposites: the effect of aluminum hydroxide (ATH), ammonium polyphosphate (APP) and nanoclays. 16-th International Conference on Composite Materials. Kyoto. Japan. 2007.
9. P. Penczek, R. Ostrysz, D. Krassowski. Expandable Graphite as a Fire Retardant in Unsaturated Polyester Resins. Paper presented at Fire Retardants 2000. London, England, 2000. Updated November 2012.
10. E. Kandare, C. Chukwudolue, K. Baljinder. The use of fire-retardant intumescent mats for fire and heat protection of glass fibre-reinforced polyester composites: Thermal barrier properties. *Fire and materials.* 2010. V. 34. No. 1. P. 21–38.
11. N. Maheshwari, S. Thakur, P. Neogi, S. Neogi. UV resistance and fire retardant property enhancement of unsaturated polyester composite. *Polymer Bulletin.* 2015. V. 72. No. 6. P. 1433–1447.
12. M. Jiang, Y. Yu, Z. Chen. Environmentally Friendly Flame Retardant Systems for Unsaturated Polyester Resin. 2nd International Symposium on Resource Exploration and Environmental Science IOP Publishing IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 170. 2018. 032116. doi :10.1088/1755-1315/170/3/032116.
13. Z. Chen, M. Jiang, Q. Zhang, Y. Yu, G. Sun, J. Jiang. Synergistic Effect of Combined Dimethyl Methylphosphonate with Aluminum Hydroxide or Ammonium Polyphosphate Retardants Systems on the Flame Retardancy and Thermal Properties of Unsaturated Polyester Resin. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization.* 2017. V. 22. No. 6. P. 509–518.
14. M. Ribeiro, S. Sousa, P.J.R. Oliveira, C.M.C. Riveira. Fire retardancy enhancement of unsaturated polyester polymer resin filled with nano and microparticulate oxide additives. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2014. V. 58. 012020. doi:10.1088/1757-899X/58/1/012020.
15. B.K. Kandola, J.R. Ebdon, K.P. Chowdhury. Flame Retardance and Physical Properties of Novel Cured Blends of Unsaturated Polyester and Furan Resins. *Polymers.* 2015. V. 7. P. 298. doi:10.3390/polym7020298.
16. Z. Bai, L. Song, Y. Hu, R. K. K. Yuen. Preparation, Flame Retardancy, and Thermal Degradation of Unsaturated Polyester Resin Modified with a Novel Phosphorus Containing Acrylate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 12855–12864.
17. V. Rusnák, S. Rusnáková, L. Fojtl. Flame resistance and mechanical properties of composites based on new advanced resin systemer 4/12. *Materials and technology.* 2015. V.49. No. 5. P. 821–1824.
18. Yu. M. Evtushenko, Yu. A. Grigoriev, T.A. Rudakova, A.N. Ozerin. Effect of aluminum hydroxide on the fireproofing properties of ammonium polyphosphate-pentaerythritol-based intumescent coating. *J. Coat. Techn. Res.* 2019. V. 16. No. 5. P. 1389–1398.