

УДК 541.64.678.7 : 678.4.94 : 536.46

# ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ, АРМИРОВАННЫЕ ХИМИЧЕСКИМИ ВОЛОКНАМИ

*Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Халтуринский Н. А.,  
Берлин Ал. Ал.*

Рассмотрено современное состояние исследований в области термодеструкции и горения волокноармированных полимерных композиционных материалов. Особое внимание уделено вопросам взаимосвязи химического состава армирующих волокон и полимерных связующих, их теплофизических и термохимических свойств с процессами, протекающими при пиролизе и горении материалов.

Библиография — 99 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	1191
II. Способы снижения горючести полимерных композиционных материалов	1192
III. Взаимосвязь химического состава армирующих волокон и полимерных связующих с термоустойчивостью и горючестью полимерных композиционных материалов	1194
IV. Снижение токсичности по HCN газов пиролиза полимерных композиционных материалов, армированных полиакрилонитрилсодержащими волокнами	1196
V. Механизм действия антипиренов в полимерных композиционных материалах	1197

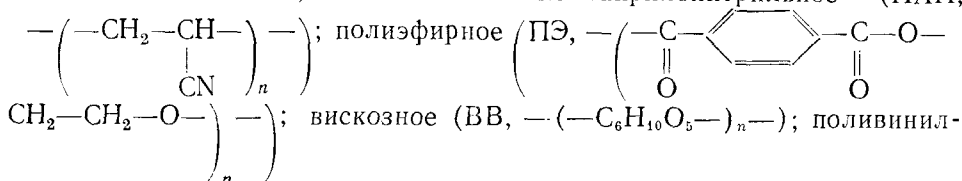
## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) в значительной степени определяют ускорение научно-технического прогресса во многих отраслях народного хозяйства. Особый интерес представляют ПКМ пониженной горючести, используемые, например, в строительстве жилых и общественных зданий, на транспорте и т. д.

В мировой практике при получении ПКМ для армирования полимерных термопластичных или термореактивных связующих применяют стеклянные, асбестовые, борные и углеродные волокна, волокна из ароматических полиамидов, нитевидные кристаллы оксидов, карбидов и нитридов металлов [1].

В последние годы внимание исследователей привлекает возможность применения для армирования синтетических смол химических волокон, выпускаемых в промышленных масштабах [2—22]. Это связано с тем, что химические волокна обладают целым рядом специфических особенностей, позволяющих значительно расширить диапазон свойств материалов конструкционного и строительного назначения: значительно снизить массу изделий и деталей, повысить их вибростойкость, устойчивость к воздействию агрессивных сред, улучшить антифрикционные свойства и др.

Проблема улучшения ПКМ, обладающих комплексом специфических физико-механических свойств, пониженной горючестью, легких, прочных и относительно дешевых, может быть решена применением для армирования смол широко выпускаемых промышленностью модифицированных химических волокон, таких как полиакрилонитрильное (ПАН,



хлоридное  $\left( \text{ПВХ}, -\left( \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{CCl} \end{array} \right)_n - \right)$ ; сополимерное на основе сополимеров акрилонитрила и винилхлорида  $\left( \text{АН/ВХ}, -\left( \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{CN} \end{array} \right) - \right)$   $\left( \begin{array}{c} -\text{CH}- \\ | \\ \text{CCl} \end{array} \right)_n - \right)$  волокна.

Для этой цели могут быть использованы и некондиционные волокна [22], имеющиеся как в промышленности химических волокон, так и в перерабатывающих отраслях — текстильной, легкой и др. [23].

## II. СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Большинство волокнонаполненных ПКМ относится к горючим материалам, что сдерживает рост их производства, сужает области и эффективность применения.

Снижение горючести ПКМ осуществляют в основном двумя путями. Горючесть можно снизить применением смол, содержащих в своем составе фосфор-, галоген-, азотсодержащие и др. соединения, замедляющие или полностью подавляющие горение и обычно называемые антипиренами. Антипирены вводят в связующее на стадии синтеза олигомеров или непосредственно при формировании материала [24—34]. Вторым путем — применение устойчивых к горению армирующих систем: неорганических волокнистых наполнителей (стеклянных, борных, асбестовых); углеродных волокнистых наполнителей; негорючих, термостойких волокон из ароматических полиамидов, полиимидов и полиимидоамидов; огнезащищенных различными антипиренами химических волокон.

Однако применение негорючих армирующих систем, не содержащих антипирены, не решает проблему, так как при горении материала выгорает почти нацело вся полимерная матрица [35, 36]. Например, эпоксидные ПКМ, содержащие 60 мас. % стеклянного волокна, при испытании методом «огневой трубы» по ГОСТ 17088-71 теряют до 40% своей массы [35].

Армирование горючих полимерных связующих химическими волокнами, содержащими в своем составе антипирен, позволяет повысить устойчивость к горению не только самого волокна, но и полимерной матрицы [35—38].

Вопросы теории и технологии получения модифицированных антипиренами, так называемых огнезащищенных, волокон освещены в многочисленных публикациях и изобретениях [39—83]. Можно выделить следующие методы придания химическим волокнам устойчивости к горению: поверхностная обработка волокон антипиренами, введение антипиренов в полимер перед формированием волокон, химическая модификация. Для этого используют различные фосфор-, хлор-, бром-, азотсодержащие соединения или их синергические смеси.

Применение синтетических смол для снижения горючести ПКМ, армированных горючими химическими волокнами (ПАН, ВВ, ПЭ) малоэффективно, так как требует введения в материал больших количеств антипирена, что увеличивает его стоимость и одновременно ухудшает физико-механические свойства. В такие композиции целесообразнее вводить антипирен не в составе полимерного связующего, а с армирующим волокном [35—38, 84—91]. Например, ПКМ на основе анилинофенолоформальдегидной смолы СФ-342А и ПАН волокон, огнезащищенных пропиткой их дибромпропилфосфатом (ДБПФ), по сравнению с материалами, содержащими такое же количество ДБПФ в связующем характеризуются вдвое меньшей потерей массы (рис. 1, кривые 1 и 3), меньшей скоростью распространения пламени, на 20° более высокой

температурой загорания и возрастанием с 28 до 34% кислородного индекса (КИ), характеризуемого минимальным содержанием кислорода в кислородно-азотной смеси, обеспечивающим свечеподобное горение материалов и выражаемого в объемных процентах или объемных долях.

Аналогичные результаты получены для фенольных композиций, содержащих различные по эффективности антипирены. Более эффективная по сравнению с СІ смесь ингибиторов горения Вг+Р сильнее снижает потери массы при поджигании материалов на воздухе, если вводить эти антипирены в композицию вместе с армирующим волокном (Вг+Р вводили с ПАН волокном, модифицированным ДБПФ, а СІ — с армирующей системой, состоящей из механической смеси ПАН и сополимерного АН/ВХ волокон (рис. 1, кривые 2, 3)).

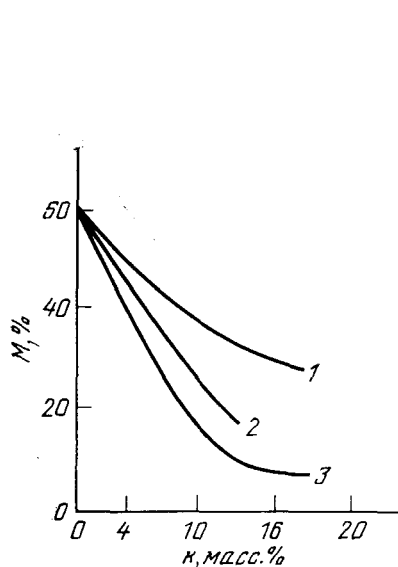


Рис. 1

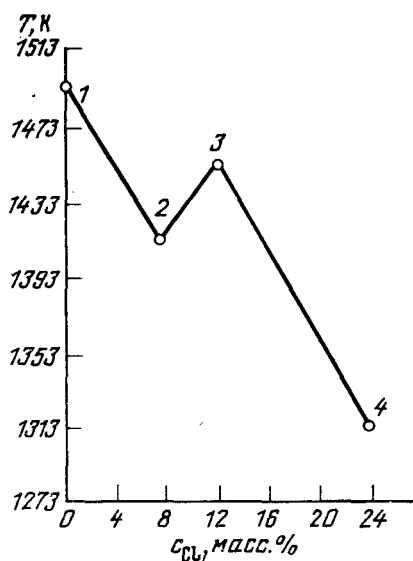


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость потерь массы ПКМ ( $m$ ) от количества ингибиторов ( $\kappa$ ) [37]: 1 — композиция ПАН волокно+СФ-342А, модифицированная ДБПФ, Вг+Р находятся в связующем; 2 — АН/ВХ волокно+СФ-342А, СІ входит в состав волокна; 3 — ПАН волокно, модифицированное ДБПФ+СФ-342А, Вг+Р находятся на волокне

Рис. 2. Зависимость температуры пламени ( $T_{пл}$ ) эпоксидных ПКМ от концентрации хлора ( $c_{Cl}$ ) в армирующих волокнах [38]: 1 — неармированная эпоксидная смола ЭД-20; 2 — ПАН+ПВХ; 3 — АН/ВХ; 4 — ПВХ

Однако СІ, входящий в состав армирующего волокна, в большей степени снижает горючесть ПКМ, чем Вг+Р, внесенные в составе ДБПФ в фенольную смолу (рис. 1, кривые 1, 2).

Большой эффект ингибирования горения ПКМ при введении антипирена с волокном объясняется тем, что антипирен с волокна проникает в прослойку полимерной матрицы, тем самым защищая от горения как само волокно, так и полимерное связующее. Это подтверждено экспериментально на модельных образцах ПКМ, изготовленных заливкой эпоксидной смолой ЭД-20 огнезащитного трикрезилфосфатом (ТКФ) лавсана [37]. При изучении образцов методом электронной сканирующей микроскопии в сочетании с рентгеноспектральным анализом обнаружено наличие фосфора в граничном слое прилегающей к волокну полимерной матрицы на расстоянии, превышающем максимальную толщину (5 мкм) прослойки связующего в ПКМ, сформованных методом прямого прессования. Количество регистрируемых за 30 с импульсов, характеризующих содержание фосфора в образце, в самом армирующем волокне равнялось 34, а по мере удаления от поверхности волокна в прослойку полимерной матрицы на расстояние 1; 7; 10; 17; 40 мкм составляло соответственно 32; 28; 23; 16; 0.

Таблица 1

Потери массы при горении ПКМ, содержащих бром и фосфор, введенные со связующим [86]

Содержание Br+P в связую- щем, масс. %	Потери массы (%) в композициях разного состава		
	60% ПАН волокна+ +40% смолы СФ-342А	50% ПАН волокна+ +50% смолы СФ-342А	30% ПАН волокна+ +70% смолы СФ-342А
0	60	59	52
2	58	57	46
5	58	50	36
10	49	38	27
15	45	31	—

Антипирен, введенный со связующим, хуже проникает в структуру армирующего волокна и ингибирует в основном горение полимерной матрицы [86]. Об этом свидетельствует возрастание потерь массы при горении ПКМ, которое наблюдается, когда содержание ПАН волокна увеличивается от 30 до 60% при неизменном содержании антипирена, введенного в композицию со связующим (табл. 1).

### III. ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН И ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ С ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬЮ И ГОРЮЧЕСТЬЮ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В ряде работ [92—94] отмечена зависимость термостойкости и горючести ненаполненных полимеров от их химического строения. Показано: а) существует корреляция между выходами коксового остатка (КО), образующегося при пиролизе, и КИ полимеров, не содержащих ингибиторов пламенных реакций, [92]

$$\text{КИ} \cdot 100 = 17,5 + 0,4 \text{ КО}$$

б) склонность к образованию кокса является аддитивной характеристикой полимера и ее можно оценить по вкладам составляющих полимерное звено функциональных групп [92]

$$\text{КО} = \frac{\sum (\text{СОК})_i \cdot 12}{M} \cdot 100 \%$$

где СОК — склонность группы  $i$  к образованию кокса, выраженная в углеродных эквивалентах на звено полимера,  $M$  — молекулярная масса звена;

в) имеется связь между КИ и теплотой сгорания в расчете на грамм вещества [92]

$$\text{КИ} = 1,9 / \Delta h_{\text{сгор}}$$

однако для ряда материалов, в том числе целлюлозы, полиакрилонитрила и др., это соотношение не соблюдается [92];

г) существует связь между КИ и элементарным составом полимера.

Определяющее влияние на характеристики термодеструкции и горения композиционных материалов, армированных химическими волокнами, являющимися многокомпонентными системами, оказывают теплофизические и термохимические свойства волокон. Например, температура деструкции ПКМ, армированных ПВХ и ПАН волокнами, механической смесью из ПАН (60 масс.%) и ПВХ (40 масс.%) волокон и сополимерным АН/ВХ волокном, на 20—50° выше температуры деструкции ненаполненной эпоксидной смолы. Температура деструкции прямо связана с термоустойчивостью армирующих волокон, располагающихся по этому показателю в следующем порядке: ПАН > смесь ПАН+ПВХ > сополимерное АН/ВХ > ПВХ [38].

Одной из основных характеристик горения является скорость горения. Она может быть выражена в виде массовой скорости, характеризую-

Массовые скорости пиролиза ПКМ и выход кокса при различных температурах [38]\*

Армирующее волокно	Температура, К				
	673	773	873	973	1073
Эпоксидные ПКМ					
ПАН	0,64; 60,0	0,98; 31,0	1,54; 30,0	1,96; 26,5	2,44; 25,0
ПВХ	0,5; 56,0	0,94; 21,5	1,26; 16,0	1,8; 15,0	2,22; 14,0
Сополимерное АН/ВХ	0,65; 47,0	1,15; 27,0	1,75; 23,5	2,4; 21,5	3,0; 20,0
Смесь ПАН+ПВХ	0,4; 56,0	0,9; 35,0	1,4; 30,0	1,9; 28,0	2,35; 25,0
ЭД-20 без волокна	0,4; 53,0	2,5; 25,0	2,8; 9,0	3,35; 9,0	3,9; 9,0
Фенольные ПКМ					
ПАН	0,45; 79,0	0,78; 64,5	1,1; 61,5	1,4; 58,0	1,6; 55,0
ПВХ	0,35; 68,5	0,65; 64,5	0,98; 60,0	1,3; 55,0	1,5; 50,0
Сополимерное АН/ВХ	0,35; 73,0	0,8; 51,5	1,3; 49,5	1,8; 48,0	2,3; 46,0
Смесь ПАН+ПВХ	0,4; 71,0	0,7; 58,0	1,0; 54,0	1,3; 52,0	1,6; 50,0
СФ-342А без волокна	0,08; 85,0	0,2; 80,0	0,4; 76,0	0,8; 60,0	1,0; 87,0

\* Первая цифра — массовая скорость пиролиза (с<sup>-1</sup>); вторая цифра — выход кокса (масс.%)

ющей выгорание материала. Скорость пиролиза материалов в различных условиях, включая температурные режимы, имеющие место при горении, определяли по величине массовой скорости деструкции, приведенной к текущей массе образца, при которой найдено данное значение массовой скорости, т. е. по величине  $\dot{m}/m$ , а  $\dot{m} = dm/d\tau$ , где  $m$  — текущая масса образца в г;  $\tau$  — время испытания в с [38].

Введение волокон в эпоксидные композиции в 1,5—2 раза снижает скорость их пиролиза и в 2—3 раза увеличивает выход кокса. Присутствие волокон в фенольных ПКМ, наоборот, увеличивает скорость пиролиза в 1,5—3 раза и снижает выход кокса на 30—50%. Однако скорость пиролиза материала определяется в большей степени химическим составом волокон. Это следует из того, что скорость пиролиза ненаполненной эпоксидной смолы в 4 раза выше, чем фенольной, а скорости пиролиза ПКМ на основе этих связующих различаются лишь на 20—50%. При этом прослеживается один и тот же характер изменения скоростей пиролиза и выхода кокса как для эпоксидных, так и для фенольных ПКМ при армировании их одинаковыми химическими волокнами (табл. 2) [38, 87].

Химический состав волокон в ПКМ оказывает влияние и на температуру в зоне пламени, зависящую в значительной мере от состава газов пиролиза армирующих волокон [38]. Например, температура пламени при горении ПКМ на основе ПАН волокон на 30° выше, чем при горении ненаполненной эпоксидной смолы. Наблюдаемая зависимость температуры пламени от количества хлора в составе армирующих волокон носит сложный характер (рис. 2): при горении материалов, армированных сополимерным АН/ВХ волокном, содержащим 13% хлора, она выше, чем при горении ПКМ на основе механической смеси ПАН+ПВХ волокон (60 и 40 масс.% соответственно), содержащей 9% хло-

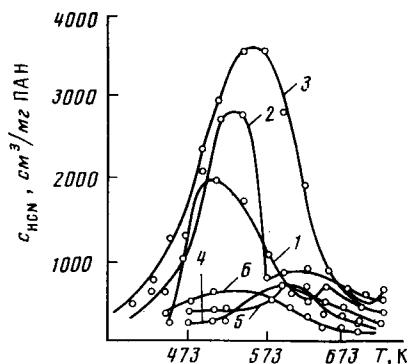


Рис. 3

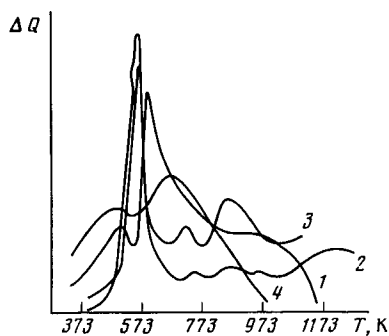


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость выхода HCN ( $c_{\text{HCN}}$ ) от температуры пиролиза различных волокон и композиционных материалов на их основе [89]: 1 — ПАН волокно; 2 — АН/ВХ волокно; 3 — ПКМ на основе АН/ВХ волокна; 4 — механическая смесь ПАН+ПВХ волокон; 5 — ПКМ на основе смеси ПАН+ПВХ волокон; 6 — ПАН волокно, модифицированное 2,3-дибромпропилфосфатом

Рис. 4. Кривые дифференциально-термического анализа волокон ( $Q$  — тепловые эффекты) [89]: 1 — ПВХ волокно; 2 — механической смеси ПАН+ПВХ; 3 — ПАН; 4 — сополимерное АН/ВХ

ра. Связано это с большим содержанием горючего HCN в газах пиролиза АН/ВХ волокна по сравнению с газами, выделяющимися при пиролизе механической смеси ПАН+ПВХ волокно (рис. 3) [89]. Эти данные свидетельствуют, что горючесть материала зависит не только от состава, но и от строения армирующих систем.

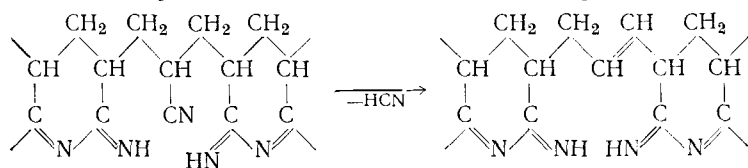
Время задержки воспламенения определяется величиной тепловых эффектов, сопровождающих деградацию армирующих волокон [88]. Неполноценная эпоксидная смола имеет время задержки воспламенения 1,3 с. Введение в композицию ПАН волокон снижает время задержки воспламенения до 1,0 с, так как для деградации самого волокна характерен значительный тепловой эффект (рис. 4, кривая 3). Время задержки воспламенения ПКМ, армированных хлорсодержащими, смесью ПАН и ПВХ и ПВХ, волокнами, деградирующими с меньшими, чем ПАН волокно, тепловыми эффектами (рис. 4, кривые 1 и 2) возрастает и составляет 1,8 и 2,2 с соответственно. Наибольшее время задержки воспламенения 2,6 с имеют ПКМ с сополимерным АН/ВХ волокном, деградация которого на начальной стадии осуществляется эндотермически (рис. 4, кривая 4) [88].

#### IV. СНИЖЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ПО HCN ГАЗОВ ПИРОЛИЗА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛСОДЕРЖАЩИМИ ВОЛОКНАМИ

Применяемые для армирования смол полиакрилонитрилсодержащие волокна выделяют при пиролизе токсичные газы, в том числе и HCN [95—97].

Снижения токсичности ПКМ по HCN можно достичь несколькими способами. Так, уменьшить количество выделяющейся из ПАН волокон HCN можно, применяя привитые сополимеры ПАН с целлюлозой. При пиролизе такого волокна выход HCN значительно снижается, что связано с изменением механизма термораспада ПАН: выделяющаяся при пиролизе целлюлозы вода гидролизует нитрильные группы, в результате чего вместо HCN выделяется  $\text{NH}_3$  [98]. Применяемое для армирования сополимерное волокно из АН/ВХ дает даже больший выход HCN, чем волокно из гомополимера ПАН (рис. 3, кривые 1 и 2) [89]. Это явление объясняют тем, что при нагревании ПАН волокон происходят сложные химические процессы и структурные превращения: циклиза-

ция, ароматизация, деполимеризация [97], а выделение HCN в интервале 473—823 К осуществляется в основном из незациклизованных участков цепи с образованием двойных связей по реакции [99]:



Введение хлорвинильных групп в макромолекулу полиакрилонитрила  $-(\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH---})_n-$  препятствует его циклизации, так как возникают стерические затруднения, вызванные появлением несопряженных нитрильных групп. Это приводит к увеличению количества незациклизованных участков, а следовательно, и к возрастанию выхода HCN [89].

Вторым способом снижения выхода HCN является применение механической смеси из ПАН+ПВХ волокон [92]. Так, выход HCN из смеси, содержащей 60 масс.% ПАН и 40 масс.% ПВХ волокон, уменьшается примерно в 6 раз по сравнению с сополимерным АН/ВХ волокном при одинаковом содержании в них полиакрилонитрила (рис. 3, кривые 2 и 4). В этой армирующей системе ПВХ каталитически ускоряет циклизацию ПАН, что приводит к меньшему выделению HCN [89]. Выход HCN из фенольных ПКМ, армированных смесью ПАН+ПВХ волокон, близок к наблюдаемому при пиролизе армирующей смеси волокон (рис. 3, кривые 4 и 5). В то же время выход HCN из ПКМ, армированных сополимерным АН/ВХ волокном, выше, чем из армирующего волокна (рис. 3, кривые 2 и 3). Это объясняют различным химизмом деструкции указанных армирующих систем, приводящим к различию процессов деструкции ПКМ на их основе.

По данным ДТА (рис. 4) при термодеструкции как ПАН, так и смеси ПАН+ПВХ волокон в области одних и тех же температур наблюдается экзопик, характерный для процесса циклизации ПАН [89]. У сополимерного АН/ВХ волокна в области этих же температур наблюдается эндопик, характерный для процессов дегидрохлорирования, а экзопик, соответствующий циклизации, смещен в область более высоких температур. А так как деструкция фенольной смолы происходит при более высоких по сравнению с АН/ВХ волокном температурах, то выделившийся в процессе дегидрохлорирования HCl накапливаясь в объеме материала приводит к деполимеризации ПАН и повышает выход HCN по сравнению с наблюдаемым только из АН/ВХ волокна [89].

Эффективным способом снижения количества выделяющегося HCN является также модификация ПАН волокон дибромпропилфосфатом  $(\text{CH}_2\text{---Br---CHBr---CH}_2\text{O})_3\text{PO}$  (рис. 3, кривая 6).

## **V. МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ АНТИПИРЕНОВ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Установлено [93], что различные соединения, содержащие одноступенчатые ингибиторы горения, по разному влияют на горючесть полимеров. Ингибирующее действие на ряд конкретных ПКМ оказывают бром-, хлор- и фосфорсодержащие антипирены или их синергические смеси [37, 38, 84—89].

Система бром+фосфор, введенная в составе огнезащитного дибромпропилфосфатом ПАН волокна, воздействует на фенольные ПКМ [86—88] и изменяет течение реакций как в конденсированной, так и в газовой фазах. При этом изменяется состав газов пиролиза — увеличивается содержание воды  $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$  и уменьшается содержание HCN ( $\text{C}_{\text{HCN}}$ ) (табл. 3); снижается количество выделившегося тепла, что замедляет

Таблица 3

## Выход воды и HCN при пиролизе волокон [86—88]

Волокно	C <sub>H2</sub> O, см <sup>3</sup> /мг ПАН при температурах, К				C <sub>HCN</sub> см <sup>3</sup> /мг ПАН при температурах, К			
	423	523	623	723	523	623	723	823
ПАН	155	210	150	80	1050	2600	480	180
ПАН+11 масс. % (Br+P)	75	520	710	320	310	750	220	55

Таблица 4

## Характеристики термодеструкции и горения ПКМ (соотношение волокно:смола 1:1) [86—88]

Композиция	Коксовый остаток, %, при температурах, К					T <sub>з</sub> , К	T <sub>пл</sub> , К	КИ, %
	673	773	873	973	1073			
ПАН+СФ-342А	79,0	64,5	61,5	58,0	55,0	1383	1537	27
[ПАН+11 масс. % (Br+P)]+СФ-342А	71,0	60,0	56,5	55,0	54,0	1437	1483	34

Таблица 5

Влияние Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на характеристики горения эпоксидных ПКМ, армированных ПВХ волокном [93,94] (соотношение волокно:смола 1:1)

Ингибитор горения и его содержание, масс. %	КИ, %	Потеря массы, %	T <sub>з</sub> , К	Выход кокса, %, при температурах, К		
				773	873	973
Cl (23,9)	29,0	67,0	1392	21,5	16,0	15,0
Cl (23,9) + +Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10)	38,0	10,5	1440	29,0	25,0	23,0

реакцию в газовой фазе; уменьшается температура пламени ( $T_{пл}$ ); повышается температура зажигания ( $T_z$ ); незначительно снижается выход кокса (табл. 4).

Введение триоксида сурьмы (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в композиции ПВХ волокно + эпоксидная смола + полиэтиленполиамин приводит к замедлению процесса дымообразования, повышению выхода кокса, снижению потерь массы при горении, повышению КИ и температуры зажигания (табл. 5) [90, 91].

В композициях с фенольной смолой, армированной сополимерным АН/ВХ волокном, действие Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляется в увеличении (почти вдвое) количества коксового остатка, снижении дымообразования, уменьшении потерь массы при горении [86, 88].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ениколопан Н. С. // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1978. Т. 23. № 3. С. 243.
2. Артеменко С. Е., Лютов В. А., Никулина Л. П. и др. // Пласт. массы. 1985. № 3. С. 8.
3. Кононенко С. Г., Артеменко С. Е., Устинова Т. П., Ким Т. А. // Там же. 1985. № 6. С. 37.
4. Артеменко С. Е., Никулина Л. П., Овчинникова Г. П., Луговец Н. В. // Там же. 1980. № 10. С. 34.
5. Глухова Л. Г., Артеменко С. Е. // Там же. 1984. № 12. С. 51.
6. Студенцов В. Н. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56 № 9. С. 2077.
7. Артеменко С. Е., Овчинникова Г. П., Никулина Л. П., Геллер А. В. А. с. 891721 СССР // Б. И. 1981. № 4. С. 116.



8. Артеменко С. Е., Овчинникова Г. П., Никулина Л. П. А. с. 973574 СССР//Б. И. 1982. № 42. С. 90.
9. Глухова Л. Г., Артеменко С. Е., Береза М. П.//Пласт. массы. 1981. № 3. С. 12.
10. Солюмо В. П., Артеменко С. Е., Луцицкая Н. Б.//Химическая технология. 1981. № 2. С. 36.
11. Андреева В. В., Гамза Ю. П., Шилов В. В. и др.//Композиц. полим. мат. 1980. № 5. С. 40.
12. Кобец Л. П.//Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения. М.: Химия, 1980. С. 107.
13. Гуняев Г. М.//Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. М.: Химия, 1981. С. 23.
14. Артеменко С. Е., Кононенко С. Г., Киррет О. Г., Когерман А. Р.//Изв. АН ЭССР. 1982. Т. 31. № 4. С. 263.
15. Ливерант В. Л., Кубарев Л. В.//Текстиль. промыш. 1980. № 7. С. 53.
16. Манин В. Н., Кондратьев А. П., Фатов И. И.//Композиционные полимерные материалы в народном хозяйстве. Ташкент: Политехнич. ин-т, 1983. Т. 2. С. 38.
17. Сивалов С. Н., Луккина Г. В., Тришин В. К., Степанов В. В.//Там же. Т. 2. С. 43.
18. Фабуляк Ф. Г.//Там же. Т. 2. С. 43.
19. Авакян Р. А., Данилова И. Н., Лебедева О. В., Соколова Т. В.//Там же. Т. 2. С. 68.
20. Коршак В. В., Грибова И. А., Краснов А. П. и др.//Там же. Т. 2. С. 84.
21. Крючкова М. С., Тарасенко Ю. Г., Подолян С. А.//Там же. Т. 1. С. 23.
22. Артеменко С. Е., Глухова Л. Г., Лютов В. А., Лобадин В. Я.//Хим. волокна. 1986. № 3. С. 51.
23. Сысоев П. В., Богданович П. М., Близнец М. М., Климашевич Н. И.//Новые композиционные материалы на основе промышленных отходов химических волокон. Минск: Наука и техника, 1984. С. 6.
24. Артеменко В. Н., Юрченко Н. А., Назарова Э. Ф. и др.//Пласт. массы. 1983. № 9. С. 44.
25. Резник Г. М., Воскресенский В. А., Соколова Г. А. и др.//Там же. 1979. № 7. С. 51.
26. Мустафьев А. М., Гусейнов М. М., Бабаев А. И.//Там же. 1984. № 2. С. 15.
27. Попов Ю. В., Кузнецова В. М., Ткачук Б. М.//Там же. 1985. № 1. С. 60.
28. Гасанов Г. М., Гусейнов М. М.//Там же. 1985. № 6. С. 14.
29. Петько И. Т., Пилипенко Т. И., Петько Л. К.//Там же. 1985. № 8. С. 19.
30. Артемьев В. Н., Назарова Э. Ф.//Химия и технология элементоорганических полупроводников и полимеров. Волгоград: Изд-во Волгоградская правда, 1981. С. 35.
31. Амосова Э. В., Степанова И. С., Солоницына В. А. и др.//Там же. С. 40.
32. Тужиков О. И., Ляпичев В. Е.//Там же. С. 182.
33. Беев А. А., Миктаев А. К.//Пласт. массы. 1986. № 2. С. 51.
34. Попова Т. В., Уфимцев И. Н., Гальченко А. Г. и др.//Композиционные полимерные материалы в народном хозяйстве. Ташкент: Политехнич. ин-т, 1983. Т. 2. С. 105.
35. Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Тюганова М. А., Роговин З. А.//Пласт. массы. 1978. № 5. С. 23.
36. Халтуринский Н. А., Артеменко С. Е., Вилкова С. А., Тюганова М. А.//Там же. 1978. № 11. С. 33.
37. Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Андреева В. В. и др.//Высокомолекул. соединения. 1986. Т. 28Б. № 3. С. 185.
38. Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал.//Высокомолекул. соединения. 1985. Т. 27А. № 10. С. 2035.
39. Сагатова М. Ш., Геллер Б. Э., Шпильманн Д., Закиров И. З.//Хим. волокна. 1984. № 2. С. 44.
40. Laszkiewicz B., Struszczuk H., Dutkiewicz J.//Polym. twor. wielkocząsteczk. 1982. V. 27. № 1. P. 8.
41. Баранова Т. А., Крапоткин В. П., Айзенштейн Э. М.//Хим. волокна. 1982. № 4. С. 5.
42. Роговин З. А., Тюганова М. А., Зубкова Н. С. и др.//А. с. 896119 СССР//Б. И. 1982. № 1. С. 136.
43. Leary R. H.//Text. Asia. 1980. V. 11. № 11. P. 47.
44. Эфрос А. В., Бутылкин Н. Г., Коюченкова Л. В., Тюганова М. А.//Хим. волокна. 1984. № 1. С. 26.
45. Einsele P., Weber N., Herlinger H.//Textilberedlung. 1979. B. 14. № 5. S. 192.
46. Finok H. W., Tscheulin G.//Kunststoffe. 1981. B. 71. № 5. S. 320.
47. Волохина А. В.//Хим. волокна. 1983. № 4. С. 6.
48. Иванова А. Я., Зубкова Н. С., Тюганова М. А., Гальбрайт Л. С.//Там же. 1984. № 3. С. 37.
49. Эфрос А. В., Тюганова М. А., Гальбрайт Л. С.//Там же. 1983. № 6. С. 31.
50. Knopfel H. P., Mitterhofer F.//Chemiefasern — Textiling. 1980. B. 3082. № 20. S. 1238.
51. Laszkiewicz B., Struszczuk H., Koch S.//Nehorlay. Polimer. Mater. T. 2. Bratislava. 1980. P. 22.
52. Laszkiewicz B., Kotek R., Lewanowski Z., Kubicka H.//Ibid. T. 1. P. 59.
53. Vera G.//Rev. ind. text. 1981. № 184. P. 63.
54. Пат. 362866 Австралия//РЖХим. 1982. 5Т670.
55. Menachem L., Derfler D.//J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. № 9. P. 3199.

56. Баранова Т. Л., Галицкая Ф. К., Крапоткин В. П., Айзенштейн Э. М.//Хим. волокна. 1982. № 5. С. 26.
57. Ward D. Text Mon. 1983. Sept. P. 11.
58. Баранова Т. Л., Смирнова И. А., Крапоткин В. П., Айзенштейн Э. М.//Хим. волокна. 1983. № 2. С. 20.
59. Роговин З. А., Гальбрайт Л. С.//Химические превращения и модификация целлюлозы. М.: Химия. 1979. С. 171.
60. Пат. 4164522 США//РЖХим. 1980. 7Т831.
61. Пат. 4193805 США//РЖХим. 1981. 19Т643.
62. Пат. 4346146 США//РЖХим. 1983. 13Т738.
63. Пат. 4409350 США//РЖХим. 1984. 12Т3042.
64. Заявка 3044127 ФРГ//РЖХим. 1983. 14Т728.
65. Заявка 3131492 ФРГ//РЖХим. 1984. 7Т3080.
66. Пат. 602845 Швейцария//РЖХим. 1979. 1Т884.
67. Заявка 79-46999 Япония//РЖХим. 1980. 11Т953.
68. Заявка 81-107012 Япония//РЖХим. 1982. 17Т706.
69. Заявка 81-112520 Япония//РЖХим. 1983. 41Т719.
70. Заявка 82-10613 Япония//РЖХим. 1983. 11Т700.
71. Заявка 82-16912 Япония//РЖХим. 1983. 2Т648.
72. Заявка 82-82516 Япония//РЖХим. 1983. 13Т737.
73. Заявка 82-89613 Япония//РЖХим. 1983. 16Т693.
74. Пат. 79-38650 Япония//РЖХим. 1981. 5Т662.
75. Заявка 83-115122 Япония//РЖХим. 1984. 11Т3062.
76. Пат. 79-38654 Япония//РЖХим. 1981. 2Т700.
77. Пат. 79-38655 Япония//РЖХим. 1981. 5Т665.
78. Пат. 79-38656 Япония//РЖХим. 1981. 5Т663.
79. Пат. 80-50505 Япония//РЖХим. 1981. 24Т870.
80. Пат. 80-50507 Япония//РЖХим. 1981. 23Т621.
81. Пат. 80-50985 Япония//РЖХим. 1981. 24Т871.
82. Пат. 81-25523 Япония//РЖХим. 1982. 13Т657.
83. Пат. 82-30146 Япония//РЖХим. 1984. 8Т3067.
84. Вилкова С. А., Артеменко С. Е., Халтуринский Н. А.//Высокомолекул. соединения. 1983. Т. 27Б. № 4. С. 274.
85. Вилкова С. А., Костин К. Б., Гусев А. П., Когерман А. Р.//Там же. 1985. Т. 27А. № 1. С. 105.
86. Вилкова С. А., Панова Л. Г., Вилков В. А. и др.//Журн. прикл. химии. 1983. № 5. С. 1107.
87. Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал.//Замедлители горения и создание труднотгорающих полимерных материалов. Ижевск: Механич. ин-т, 1984. С. 113.
88. Панова Л. Г., Филиппов А. А., Артеменко С. Е. и др.//Пласт. массы. 1985. № 9. С. 49.
89. Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Вилкова С. А. и др.//Изв. АН ЭССР. 1984. № 3. С. 171.
90. Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Вилкова С. А., Лысенко Н. И.//Пластич. массы. 1983. № 11. С. 52.
91. Вилкова С. А., Панова Л. Г., Вилков В. А., Артеменко С. Е.//Огнезащитные полимерные материалы, проблемы оценки их свойств. Таллин. 1981. С. 65.
92. Van Krevellen D. W.//Adv. Chem. Thermal Strabbe Polymers. Warszawa. 1977. P. 119.
93. Логинова Н. Н., Мадорская Л. Я., Подлеская Н. Х.//Высокомолекул. соединения. 1983. Т. 25А. № 12. С. 2575.
94. Гвоздев Д. В., Быкова Л. В., Гурина И. П. и др.//Замедлители горения и создание труднотгораемых полимерных материалов. Ижевск: Механич. ин-т, 1984. С. 22.
95. Канович М. М., Руденко А. П.//Хим. волокна. 1983. № 3. С. 19.
96. Spaseska D., Petrovic Z., Bakalovska M.//Нем. Vlakna. 1982. Т. 22. № 3. С. 3.
97. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна//Под ред. Конкина А. А. М.: Химия. 1978. С. 263.
98. Когерман А. Р.//Изв. АН ЭССР. 1984. Т. 33. № 4. С. 235.
99. Асеева Р. М., Заиков Г. Е.//Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. С. 106.

Саратовский ордена Трудового Красного  
Знамени политехнический институт