

П. А. Сахаров, А. В. Хватов, М. И. Арцис,
С. М. Ломакин, А. С. Зиганшина

**ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОЙ БИОМАССЫ
ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ**

Ключевые слова: биоантитирен, полиэфирная смола, полифосфат аммония, тригидрат алюминия, огнезащитная эффективность, интумесценция.

Перспективным направлением в разработке антитиренов для пластических масс и композитов является создание экологически-безопасных биоантитиренов на основе природного возобновляемого сырья. В настоящей работе методом жидкокофазного каталитического окисления были синтезированы растворы биоантитиренов из лигнинсодержащей биомассы. Нами установлено, что огнезащитный эффект природного биоантитирена реализуется посредством формирования при воздействии высоких температур или пламени вспененной коксовой структуры. Данная структура обеспечивает теплоизоляцию и создает барьер для диффузии как летучих продуктов пиролиза в зону горения, так и кислорода из окружающей среды к поверхности защищаемого материала. Полученный на предварительном этапе раствор биоантитирена был высушен на лабораторной дисковой распылительной установки в температурном диапазоне от 180°C до 90°C до твердого порошка бежевого цвета с размером частиц 50–80 мкм, который использовался в качестве базового антитирена (A) в композициях с полиэфирной смолой. Настоящая работа посвящена анализу горючести полиэфирных композиций, разработанных с использованием полиэфирной смолы Полипол 3401(3403)-ТА и модифицированных биоантитиреном A, тригидратом алюминия и полифосфатом аммония (ПФА 201). Для исследования горючести образцов этих композиций, содержащих указанные добавки, был задействован масс-калориметр. Этот специализированный лабораторный прибор позволяет регистрировать скорость, с которой образцы теряют массу, что является прямым отражением скорости тепловыделения при воздействии различных внешних тепловых потоков, при этом не учитывая влияние ингибирования в газовой фазе. Дополнительно методом ДСК были изучены термические свойства композиций ПС, содержащий Al(OH)_3 . Анализ проводился с целью оценки влияния Al(OH)_3 на физическую структуру стеклообразной полиэфирной матрицы и теплостойкость материала. В результате проведенных термических исследований и испытаний на горючесть было установлено, что комплексное применение добавок тригидрата алюминия, полифосфата аммония и биоантитирена приводит к синергетическому эффекту ингибирования горючести ПС за счет термической стабилизации структуры пенококса в условиях горения ПС композиции.

П. А. Сахаров, А. В. Хватов, М. И. Арцис,
С. М. Ломакин, А. С. Зиганшина

**FLAME RETARDANTS BASED ON NATURAL BIOMASS FOR THE CREATION
OF POLYMER COMPOSITIONS WITH REDUCED FLAMMABILITY**

Keywords: bioflame retardant, polyester resin, ammonium polyphosphate, aluminum trihydrate, fire retardant efficiency, intumescence.

A promising direction in the development of flame retardants for plastics and composites is the creation of environmentally friendly bio-flame retardants based on natural renewable raw materials. In this work, bioflame retardant solutions from lignin-containing biomass were synthesized by the method of liquid-phase catalytic oxidation. We have established that the fire-protective effect of natural flame retardant is realized by forming a foamed coke structure under the influence of high temperatures or flame. This structure provides thermal insulation and creates a barrier for the diffusion of both volatile pyrolysis products into the combustion zone and oxygen from the environment to the surface of the protected material. The bio-flame retardant solution obtained at the preliminary stage was dried on a laboratory disk spray unit in the temperature range from 180°C to 90°C to a solid beige powder with a particle size of 50-80 μm, which was used as a base flame retardant (A) in compositions with polyester resin. The present work is devoted to the analysis of flammability of polyester composites developed using the polyester resin Polipol 3401 (3403)-TA and modified with bio-antipyren A, aluminum trihydrate and ammonium polyphosphate (PFA 201). To study the flammability of samples of these composites containing the specified additives, a mass calorimeter was used. This specialized laboratory device allows recording the rate at which samples lose mass, which is a direct reflection of the rate of heat release under the influence of various external heat flows, without taking into account the effect of inhibition in the gas phase. In addition, the thermal properties of PE compositions containing Al(OH)_3 were studied by the DSC method. The analysis was carried out to assess the effect of Al(OH)_3 on the physical structure of the glassy polyester matrix and the heat resistance of the material. As a result of the thermal studies and flammability tests, it was established that the complex use of aluminum trihydrate, ammonium polyphosphate and bioflame retardant additives leads to a synergistic effect of inhibiting the flammability of PE due to thermal stabilization of the foam coke structure under the conditions of combustion of the PE composition.

Введение

В настоящее время полиэфирные смолы стали одними из самых востребованных термореактивных материалов благодаря своим превосходным

механическим свойствам, устойчивости к коррозии и доступной стоимости производства.

В зависимости от состава мономеров двухосновной кислоты и ангидрида, полиэфирные смолы можно разделить на три основных типа: фталатные,

изофталатные и терефталатные. Каждый из этих типов имеет свои уникальные характеристики и области применения. Например, некоторые смолы отличаются низкой усадкой, другие низкой летучестью, третьи прозрачностью, гибкостью или устойчивостью к ультрафиолетовому излучению [1].

Полиэфирные смолы широко используются в производстве композитных материалов, армированных стекловолокном, углеродным волокном или минеральными наполнителями. Эти материалы находят применение в различных отраслях, включая строительство, машиностроение, производство электротехнических изделий, бытовой техники и электроники.

Однако следует отметить, что практически все полиэфирные смолы легко воспламеняются и при горении выделяют большое количество дыма и токсичных газов. Это ограничивает их применение в некоторых областях.

Для снижения горючести полиэфирных смол и композитных материалов на их основе разработано множество антипиренов. Среди них наиболее эффективными являются органические галогенсодержащие (Cl , Br) и фосфорсодержащие добавки. Однако у них есть существенный недостаток при горении они выделяют летучие токсичные продукты, а также могут придавать токсичные свойства самим полимерным изделиям при эксплуатации.

В конце XX века в продуктах горения и пиролиза галогенсодержащих антипиренов были обнаружены бром- и хлорсодержащие диоксины и дибензофураны глобальные экотоксиканты. Эти вещества обладают мощным мутагенным, иммуно-депрессантным, канцерогенным, тератогенным и эмбриотоксическим действием [2].

В промышленности используются антипирины, которые не содержат галогенов. Это фосфорсодержащие соединения, кремнийсодержащие соединения, а также гидроксиды металлов, в частности, гидроксид алюминия [3-4].

Среди этих антипиренов наиболее безопасными с точки зрения экологии являются неорганические гидроксиды, такие как гидроксид алюминия и магния [5].

Исследования показали, что добавление 50% гидроксида алюминия в полиэфирные композиции значительно повышает их огнезащитные свойства. Также было обнаружено, что добавление 15% полифосфата аммония в композицию полиэфирной смолы усиливает эффект снижения горючести. Это позволяет предположить, что гидроксид алюминия и полифосфат аммония действуют синергетически.

Работа [6] посвящена изучению горения эпоксидных композитов, усиленных натуральными волокнами, в присутствии гибридной антипиреновой системы, состоящей из 10% полифосфата аммония (ПФА) и 5% тригидрата алюминия (ТГА).

Авторы предложили механизм, объясняющий огнезащитное действие этой комбинации. Согласно этому механизму, на начальном этапе нагрева (до 400°C) происходит реакция между NH_4PO_3 группами ПФА и гидроксильными группами ТГА

(см. рис. 1). В результате образуется полифосфат алюминия и выделяются газообразные продукты – вода (H_2O) и аммиак (NH_3). Этот процесс является отправной точкой для формирования вспучивающегося защитного слоя. По мере прогрева, полимерный метафосфат алюминия $[\text{Al}(\text{PO}_3)_3]_n$, образовавшийся на предыдущем этапе, преобразуется в ортофосфат алюминия (AlPO_4), сопровождаясь дальнейшим выделением воды и аммиака.

Синергизм влияния ПФА / ТГА на горючность эпоксидной смолы авторы объяснили следующим образом:

- Образование термостойкого ортофосфата алюминия AlPO_4 предотвращает деполимеризацию ПФА, сопровождающуюся испарением фосфорных фрагментов в газовую фазу и способствует образованию термостойкого барьера на поверхности горящего полимера.

- Тригидрат алюминия (слабое основание) ускоряет испарение H_2O и NH_3 в газовую фазу и способствует быстрому созданию интумесцентного барьера на поверхности.

- Формирующаяся на завершающей стадии стеклообразная фаза ультрафосфата алюминия препятствует эффективному массопереносу между твердой пиролизующейся полимерной матрицей и газовой средой горения.

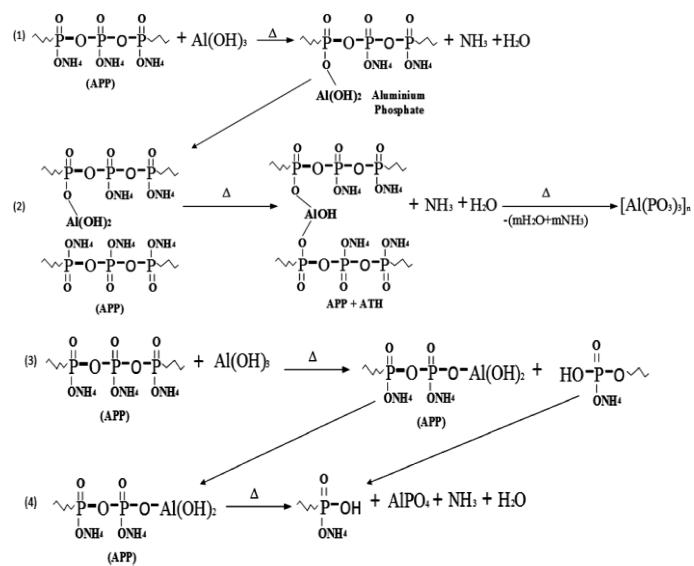


Рис. 1 – Схема механизма реакции совместной термической деструкции полифосфата аммония и гидроксида алюминия

Fig. 1 – Scheme of the reaction mechanism of joint thermal degradation of ammonium polyphosphate and aluminum hydroxide

В настоящее время исследования в области создания интумесцентных систем основываются на использовании различных синергетических добавок, которые способствуют образованию термостойкого, огнеупорного и высокопрочного углерод-керамического кокса, который эффективно замедляет горючость материалов.

Наиболее распространённым вспучивающимся антипиреном является высокомолекулярный поли-

фосфат аммония. На основе этого вещества был разработан ряд новых интумесцентных материалов с высокой термостойкостью. Они предназначены для придания огнезащитных свойств различным полимерным материалам. В частности, полифосфат аммония широко применяется в составе интумесцентного огнезащитного покрытия для жёстких вспененных полиуретанов [7].

Закономерности термического разложения полифосфата аммония изучались неоднократно. Было установлено, что этот процесс состоит из трёх стадий.

Процесс термического разложения полифосфата аммония при высоких температурах можно условно разделить на три основные стадии.

Первая стадия, протекающая до 260°C, характеризуется началом выделения газообразных продуктов, а именно аммиака и воды, уже при 100°C. К концу этой стадии, при 260°C, наблюдается потеря массы порядка 5%. Особенностью этого этапа является спекание исходного порошкообразного вещества, которое трансформируется в стеклообразную, склонную к поглощению влаги массу. Выделение летучих компонентов приводит к образованию свободных кислых гидроксильных групп, которые, в свою очередь, формируют сшитыеультрафосфаты.

Вторая стадия, охватывающая температурный интервал от 260 до 370°C, сопровождается дальнейшим разложением, в результате которого общая потеря массы достигает 20%. На этом этапе происходит формирование циклических структур.

Третья стадия, начинаящаяся при температуре выше 370°C, отличается замедленным выделением газообразных продуктов, но при этом высокой скоростью потери массы. Это связано с образованием циклических фракций. На данной стадии происходит деструкция полифосфорной кислоты с образованием летучих фосфатных фрагментов.

Наличие трех этапов разложения полифосфата аммония при высоких температурах было подтверждено независимыми исследованиями [8-9].

В последнее время активно развивается направление создания экологически чистых биоантапиренов на основе возобновляемого сырья.

Получение подобных огнезащитных веществ может осуществляться путем каталитического окисления биомассы. Процесс проводится в щелочной среде и при температуре до 70°C. В результате реакции образуется жидкий раствор, который является основным компонентом биоантапирена. Отдельно выделяется твердый остаток, который не подвержен растворению ни в воде, ни в органических растворителях, и состоит из минеральных солей и целлюлозы.

Полученный биоантапирен можно использовать для поверхностной обработки материалов путём распыления или добавления в полимерные материалы в виде сухой смеси. Механизм действия биоантапирена связан с эффективными процессами коксообразования и интумесценции, в результате которых на поверхности горящего материала образуется слой пенококса, который за-

щищает материал от воздействия огня и препятствует проникновению кислорода и горючих материалов в зону горения.

Основной целью настоящей работы было изучение эффекта синергизма в снижении горючести полиэфирной смолы, который проявляется при комплексных добавках биоантапирена и традиционных промышленных антапиренов: гидроксида алюминия и полифосфата аммония.

Материалы и методы исследования

В данной работе объектами исследований были использованы: полиэфирная смола общего назначения Полипол 3401(3403)-ТА и отвердитель Бутанокс М-50, производитель компании «Пропитай», Россия, антапирен из окисленной лигнинсодержащей биомассы, тригидрат алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$), производитель "ХимСнаб Композит", Россия, полифосфат аммония ПФА 201, $((\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$, где $(n>1000)$), производитель «Новохим», Россия.

С использованием метода жидкофазного катализического окисления лигнинсодержащей биомассы кислородом воздуха нами был получен, фильтрат (A) которого представляет собой раствор биоантапирена, ранее с успехом применявшийся для огнезащиты древесных материалов [10-13]. Необходимо отметить, что в настоящее время биоантапирены на основе возобновляемого природного сырья находят все большее применения в производстве полимерных композиций пониженной горючести благодаря экологической безопасности их использования и экономической целесообразности их производства [14,15].

В дальнейшем проводилась сушка полученного раствора биоантапирена на лабораторной дисковой распылительной установки в температурном диапазоне от 180°C до 90°C. Сушка проводилась без давления. Высушенный продукт представлял собой порошок бежевого цвета с размером частиц 50÷80 мкм.

Далее полученный твердый порошок был использован в качестве базового антапирена (A) в композициях на базе полиэфирной смолы (ПС).

В работе изучались характеристики горючести полиэфирных композиций на основе ПС (Полипол 3401(3403)-ТА), содержащих добавки биоантапирена A, тригидрата алюминия и полифосфата аммония ПФА 201.

Для исследования горючести были приготовлены следующие образцы:

ПС 100%

ПС 100 % / 20% A

ПС 100 % / 30% A

ПС 100 % / 40% A

ПС 100 % / 20% A 10% ТГА 10% ПФА

ПС 100 %. / 20% A 10% ТГА 20%ПФА

ПС 100% / 10% A 10% ТГА 10%ПФА

Полученную смесь перемешивали дисковой мешалкой в течении 10 минут со скоростью 800 об/мин. Далее образцы отверждались в присутствие отвердителя Бутанокс М-50 при 140°C в течение 1 часа.

Мы исследовали влияние антапирена A, тригидрата алюминия и полифосфата аммония на горючность композиций (ПС). Для этого использовали

разработанный нами лабораторный масс-калориметр, который позволяет измерять скорость потери массы образцов при горении под воздействием различных внешних тепловых потоков [16-17].

Для оценки и сравнения термических свойств полиэфирной смолы был проведен термогравиметрический анализ. Исследование проводилось на термомикровесах TG 209 F1 Iris (NETZSCH, Германия) в условиях контролируемого нагрева в воздушной среде. Образец массой 5-6 мг подвергался нагреву со скоростью 10°C/мин до 800°C при постоянном потоке газа 20 мл/мин. Точность измерений температуры обеспечивалась калибровкой прибора по стандартным веществам, таким как индий, олово, висмут, цинк, алюминий и серебро.

Методом ДСК (DSC 204 F1 NETZSCH) были изучены термические свойства полученных композиций полиэфирной смолы, содержащий Al(OH)_3 . Анализ проводился с целью оценки влияния Al(OH)_3 на физическую структуру стеклообразной полиэфирной матрицы и теплостойкость материала.

Результаты и обсуждение

Введение гидроксида алюминия (Al(OH)_3) в состав полиэфирной смолы приводит к значительному увеличению времени, необходимого для самовоспламенения. Этот эффект обусловлен двумя ключевыми факторами. Первый – это эндотермический характер разложения Al(OH)_3 , в ходе которого образуются оксиды и вода. Этот процесс поглощает тепловую энергию, что приводит к снижению температуры на поверхности полимера, где происходит его термическое разложение. Второй фактор – это выделение большого количества воды при разложении. Эта вода действует как разбавитель для летучих продуктов термодеструкции полимера, уменьшая концентрацию горючих газов и, как следствие, изменяя тепловой баланс в зоне горения. Мы провели экспериментальное определение энталпии реакции разложения Al(OH)_3 , применяемого в нашей работе, с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (рис.2).

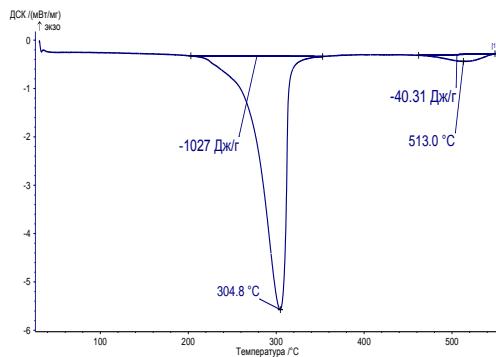
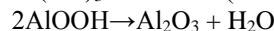


Рис. 2 - ДСК – кривая Al(OH)_3 : (Ar, 10°/мин)

Fig. 2 - DSC curve of Al(OH)_3 : (Ar, 10°/min)

На (рис. 2) видно два эндотермических пика дегидратации Al(OH)_3 (гиббсита), протекающей по двухстадийному механизму с промежуточным образованием AlOOH (бемита):



Бемит имеет формулу AlOOH . В отличие от гиббсита Al(OH)_3 , у бемита только половина вершин октадэров занято гидроксильными группами, в остальных находятся ионы кислорода.

Принципиальное значение для снижения температуры пиролиза имеет первая стадия дегидратации гиббсита Al(OH)_3 , при этом поглощается 1.027 кДж·г⁻¹ тепловой энергии. Существенный эндотермический эффект терморазложения Al(OH)_3 способен повлиять на временное снижение температуры поверхности горящего полимера в условиях самоизвольного горения, что приводит увеличению периода индукции воспламенения.

Принимая, что усредненное значение теплоемкости различных полиэфирных смол находится в пределах 2 Дж·г⁻¹·град, можно рассчитать до какой температуры понизится температура поверхности горящей полиэфирной смолы при эндотермическом разложении Al(OH)_3 .

Пусть температура горящей композиции полиэфирной смолы, содержащей антиприрен равна 450°C, тогда теплота, необходимая для повышения температуры полиэфирной композиции от значения комнатной температуры (25°C) до 450°C равна:

$$Q = C_p \Delta T = 2 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{град}^{-1} 425 \text{ град} = 0.85 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$$

Отсюда следует, что без учета вклада экзотермического окисления полиэфирной смолы, обратное понижение температуры горящей композиции полиэфирной смолы/ Al(OH)_3 с 450°C до 25°C (температуры окружающей среды) может быть достигнуто при введении 82% масс. Al(OH)_3 . А при введении 30% Al(OH)_3 температура горящей поверхности может быть понижена до 296°C.

ТГА исследование исходной ПС показали, что температура начала термического разложения находится в районе 360°C (Рис. 3). Таким образом, учитывая этот температурный критерий, можно объяснить рост периода индукции самовоспламенения данной композиции. Это хорошо иллюстрирует принцип действия антиприrena гидрооксида алюминия в твердой фазе.

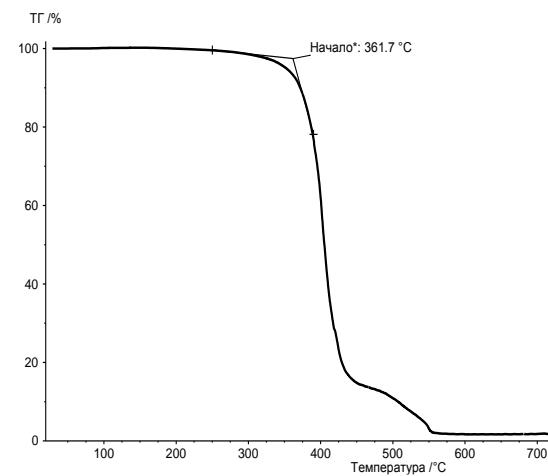


Рис. 3 – ТГА отверженной полиэфирной смолы (воздух, 10°/мин)

Fig. 3 – TG of cured polyester resin (air, 10°/min)

Как было показано ранее [13], включение антипирена А в состав традиционных огнезащитных материалов может существенно повысить их эффективность. На предварительной стадии исследований было установлено, что при добавлении антипирена А к гидроксиду алюминия или полифосфату аммония достигается более выраженное снижение горючести полиэфирной смолы, чем при использовании каждого из этих компонентов в отдельности.

В настоящей работе мы сосредоточились на экспериментальной оценке горючести полиэфирных композиций. Для этого были подготовлены образцы полиэфирной смолы, модифицированные антипиреном А (разработанным на основе окисленной лигнинсодержащей биомассы) в количестве 10%, 20%, 30% и 40% по массе. Также были исследованы образцы с традиционным антипиреном гидроксидом алюминия (10% по массе) и полифосфатом аммония (10% и 20% по массе).

В таблице 1 представлены основные параметры горючести образцов полиэфирной смолы: зависимости скорости потери массы (dm/dt) и периоды индукции самовоспламенения.

Таблица 1 - Показатели горючести полиэфирных композиций: Полиэфирная Смола (1); ПС + А20% (2); ПС + А30% (3); ПС + А40% (4); ПС + (А20%/Тригидрат алюминия 10% /полифосфат аммония 10%) (5); ПС + (А20%/Тригидрат алюминия 10% /полифосфат аммония 20%) (6); ПС + (А10%/Тригидрат алюминия10% /полифосфат аммония 10%) (7)

Table 1 - Flammability indices of polyester composites: Polyester Resin (1); PR + A20% (2); PR + A30% (3); PR + A40% (4); PR + (A20%/10% aluminum trihydrate/10% ammonium polyphosphate) (5); PR + (A20%/10% aluminum trihydrate/20% ammonium polyphosphate) (6); PR + (A10%/10% aluminum trihydrate/10% ammonium polyphosphate) (7)

Максимальная скорость потери массы, мг/с	Период индукции самовоспламенения, с
5.04	42
3.28	56
2.26	67
1.86	85
1.34	88
1.27	88
1.39	80

Из представленных данных можно сделать вывод о том, что горючесть полиэфирных композиций снижается пропорционально уменьшению максимальной скорости потери массы (скорости тепловыделения) в ряду:

ПС > ПС/20% А > ПС/30% А > ПС/40% А > ПС/10% А 10% Al(OH)₃ 10%ПФА > ПС/20% А 10% Al(OH)₃ 10%ПФА > ПС/20% А 10% Al(OH)₃ 20% ПФА

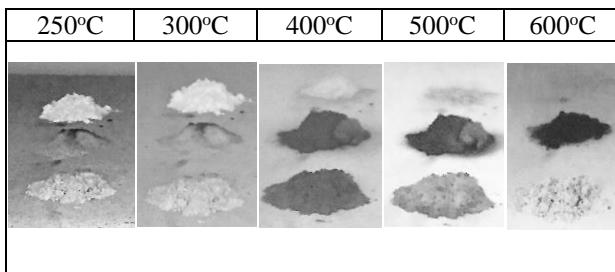


Рис. 4 – Фотографии образцов полифосфата аммония, антипирена А / полифосфат аммония (в равных соотношениях) и антипирена А / полифосфат аммония / гидроксид алюминия (в равных соотношениях) (сверху вниз), полученные при нагревании от 250 до 600°C на воздухе в течение 5 минут

Fig. 4 – Photos of samples of ammonium polyphosphate, flame retardant A/ammonium polyphosphate (in equal proportions) and flame retardant A/ammonium polyphosphate/aluminum hydroxide (in equal proportions) (from top to bottom), obtained by heating from 250 to 600 °C in air for 5 minutes

Термостойкость комплексных антипиреновых добавок была исследована путем нагрева образцов в муфельной печи. Были протестированы полифосфат аммония, а также его смеси с антипиреном А (1:1) и с антипиреном А и гидроксидом алюминия (1:1). Нагрев проводился в аэробных условиях в течение 5 минут в диапазоне температур от 250 до 600°C. Рисунок 4 содержит фотографии, иллюстрирующие термические превращения образцов антипиренов, а также процессы интумесценции и коксообразования, которые наблюдались в условиях, приближенных к среднемасштабному пожару. Рис. 4 наглядно демонстрирует, что полифосфат аммония подвергается практически полной деполимеризации при достижении температуры 600°C. Совершенно иная картина наблюдается в образце, где присутствует бинарная добавка антипирена А вместе с полифосфатом аммония. Здесь процесс коксования инициируется в температурном интервале 300-400°C. В ходе этого процесса происходит конденсация полифосфорной структуры остатка с поликарбоксилатными производными антипирена А, что приводит к образованию прочного углерод-керамического кокса. Дальнейшее повышение температуры выше 400°C вызывает интумесценцию (вспучивание) этого углерод-керамического пенококса, продолжающуюся до 600°C.

В рамках настоящего исследования проводилась оценка огнезащитной эффективности композитной антипиреновой добавки, включающей биоантипирен, синтезированный методом жидкофазного окисления природной лигнинсодержащей биомассы, тригидрат алюминия и полифосфат аммония. Ранее

нами было установлено, что механизм огнезащитного действия биоантитирена основан на формировании при высокотемпературном воздействии или прямом контакте с пламенем вспененного коксового слоя. Данный слой обеспечивает тепло-защитный эффект и создает барьер для массопереноса, ограничивая как выход горючих компонентов в зону пламенной реакции, так и поступление атмосферного кислорода к поверхности материала.

В результате проведенных исследований было установлено, что комплексное применение добавок тригидрата алюминия, полифосфата аммония и биоантитирена приводит к синергетическому эффекту ингибирования горючести ПС за счет термической стабилизации структуры пенококса в условиях горения ПС композиции.

Заключение

Результаты исследований показали, что включение биоантитирена, созданного из окисленной биомассы, существенно улучшает работу обычных антитиренов, например, гидроксида алюминия и полифосфата аммония. Такое улучшение обусловлено одновременными химическими изменениями, происходящими при нагревании во время пиролиза и горения. В ходе этих процессов возникает синергизм между биоантитиреном и упомянутыми антитиренами, что позволяет заметно уменьшить воспламеняемость полизифирной смолы.

Литература

1. Fukai Chu, Weizhao Hu, Lei Song, Yuan Hu *State-of-the-Art Research in Flame-Retardant Unsaturated Polyester Resins: Progress, Challenges and Prospects* Published: 24 November 2022.
2. S.M Lomakin., G.E. Zaikov, Modern Polymer Flame Retardancy, VSP Int. Sci. Publ. Utrecht, Boston, pp. 274, (2003), *A mussel-inspired intumescence flame-retardant unsaturated polyester resin system* Published: 26 April 2019 volume 138, pages1097–1106.
3. Alexander B. Morgan, Charles A. Wilkie, *The Non-halogenated Flame Retardant Handbook*, Wiley, p. 440 2014;
4. Edward D. Weil, Sergei V. Levchik, *Flame Retardants for Plastics and Textiles: Practical Applications*, Hanser Publishers, Munich, p. 394, 2016.
5. T. Hapuarachchi, T. Peijs Aluminium trihydroxide in combination with ammonium polyphosphate as flame retardants for unsaturated polyester resin. Express Polym. Lett. 2009, 3 (11), 743-755.
6. P. Khalili, K.Y. Tshai, D. Hui, I. Kong, Synergistic of ammonium polyphosphate and alumina trihydrate as fire retardants for natural fiber reinforced epoxy composite. Composites Part B, 114 2017, pp.101-110.
7. Б.А. Буравов, Е.С. Бочкарев, А. Аль-хамзави, О.О. Тужиков, О.И. Тужиков. «Современные тенденции в разработке антитиренов для полимерных композиций. Состав, свойства, применение». Известия Волгоградского государственного технического университета, № 12 (247), 2020, С: 7-24.
8. Camino G. *Study of Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers*. Part I: Thermal Degradation of Ammonium Polyphosphate- Pentaerythritol Mixtures / Camino G., Costa L., Trossarelli L. // Polym. Degrad. and Stab. - 1984. - Vol. 6. - P. 243-252.
9. Camino G. Influence of Fire Retardants, Ammonium Phosphate, on the Thermal Degradation of Poly(methyl Methacrylate) / Camino G., Grassie N., McNeill I. C. //Journal of Polymer Science. Pol. Chem. Ed. - 1978. - Vol.16. - P. 95-106.
10. П. А. Сахаров, С.М. Ломакин, А. В.Хватов и др. Патент РФ "Антитирен, способ его получения и способ огнезащитной обработки древесины", № 2674208 от 22.01.2018 г.
11. Варфоломеев С.Д., Ломакин С.М., Сахаров П.А., Хватов А.В, «Эффективные химические методы управления горением: новые угрозы и новые решения», Вестник Российской академии наук. 2019. Т.89.№5. С.442-448.
12. П. А. Сахаров, С.М. Ломакин, А. В.Хватов и др. Патент РФ «Полиэфирное связующее пониженней горючести», № 2674210С1 от 05.12.2018.
13. С.М. Ломакин, А.В. Хватов, П.А. Сахаров, Е.В. Коверзанова, С.В.Усачев, Н.Г. Шилкина, С.Д. Варфоломеев, «Исследование механизма огнезащитного действия биоантитирена, полученного на основе окисленных соединений целлюлозосодержащей биомассы». Химическая физика. 2020. Т. 39. №11. С. 58-66.
14. Costes L., Laoutid F., Brohez S., Dubois Ph., Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection // Materials Science and Engineering: R: Reports, 2017, Vol. 117, P. 1-25, <https://doi.org/10.1016/j.mser.2017.04.001>.
15. Meiting Wang, Guang-Zhong Yin, Yuan Yang, Wanlu Fu, De-Yi Wang, Bio-based flame retardants to polymers: A review // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2023, Vol. 6, Iss. 2, p. 132-155, <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2022.07.003>.
16. Патент РФ № 119115, С.М. Ломакин, С.В. Усачев, П.Н. Бревнов, Л.А. Новокшонова «Устройство для тестирования материалов на горючесть».
17. A.V. Khvatov, P.A. Sakharov, S.M. Lomakin, S.D. Varfolomeev, Y.K. Lukinina, A.A. Minikh, S.M. Frolov *Synergistic flame retardant effect of bio-flame retardant based on oxidized wood in polyester's compositions*, IOP conference series: materials science and engineering.

References

1. Fukai Chu, Weizhao Hu, Lei Song, Yuan Hu *State-of-the-Art Research in Flame-Retardant Unsaturated Polyester Resins: Progress, Challenges and Prospects* Published: 24 November 2022.
2. S.M Lomakin., G.E. Zaikov, Modern Polymer Flame Retardancy, VSP Int. Sci. Publ. Utrecht, Boston, pp. 274, (2003), *A mussel-inspired intumescence flame-retardant unsaturated polyester resin system* Published: 26 April 2019 volume 138, pages1097–1106.
3. Alexander B. Morgan, Charles A. Wilkie, *The Non-halogenated Flame Retardant Handbook*, Wiley, p. 440 2014.
4. Edward D. Weil, Sergei V. Levchik, *Flame Retardants for Plastics and Textiles: Practical Applications*, Hanser Publishers, Munich, p. 394, 2016.
5. T. Hapuarachchi, T. Peijs Aluminium trihydroxide in combination with ammonium polyphosphate as flame retardants for unsaturated polyester resin. Express Polym. Lett. 2009, 3 (11), 743-755.
6. P. Khalili, K.Y. Tshai, D. Hui, I. Kong, Synergistic of ammonium polyphosphate and alumina trihydrate as fire retardants for natural fiber reinforced epoxy composite. Composites Part B, 114 2017, pp.101-110.
7. B.A. Burakov, E.S. Bochkarev, A. Al-hamzawi, O.O. Tuzhikov, O.I. Tuzhikov. "Current trends in the development of flame retardants for polymer compositions. Composition, properties, application". Izvestia of Volgograd State Technical University, No. 12 (247), 2020, p. 7-24.

8. Camino G. *Study of Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers*. Part I: Thermal Degradation of Ammonium Polyphosphate- Pentaerythritol Mixtures / Camino G., Costa L., Trossarelli L. // Polym. Degrad. and Stab. - 1984. - Vol. 6. - P. 243-252.
9. Camino G. Influence of Fire Retardants, *Ammonium Phosphate, on the Thermal Degradation of Poly(methyl Methacrylate)* / Camino G., Grassie N., McNeill I. C. //Journal of Polymer Science. Pol. Chem. Ed. - 1978. - Vol.16. - P. 95-106.
10. P. A. Sakharov, S.M. Lomakin, A.V. Khvatov, and others. Patent of the Russian Federation "Flame retardant, method of its preparation and method of flame-retardant treatment of wood", No. 2674208 dated 22.01.2018.
11. Varfolomeev S.D., Lomakin S.M., Sakharov P.A., Khvatov A.V., *"Effective chemical methods of gorenje control: new threats and new solutions"*, Bulletin of the Russian Academy of Sciences. 2019. Vol.89.No.5. pp.442-448.
12. Patent RU No2674210C1 P. A. Sakharov, S.M. Lomakin, A.V. Khvatov and others . "Polyester binder of reduced flammability" dated 05.12.2018.
13. S.M. Lomakin, A.V. Khvatov, P.A. Sakharov, E.V. Koverzanova, S.V. Usachev, N.G. Shilkina, S.D. Varfolomeev, "Investigation of the mechanism of flame retardant action of bioantipyrene obtained on the basis of oxidized compounds of cellulose-containing biomass." Chemical Physics. 2020. Vol. 39. No. 11. pp. 58-66.
14. Costes L., Laoutid F., Brohez S., Dubois Ph., Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection // Materials Science and Engineering: R: Reports, 2017, Vol. 117, P. 1-25, <https://doi.org/10.1016/j.mser.2017.04.001>.
15. Meiting Wang, Guang-Zhong Yin, Yuan Yang, Wanlu Fu, De-Yi Wang, Bio-based flame retardants to polymers: A review // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2023, Vol. 6, Iss. 2, p. 132-155, <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2022.07.003>.
16. Patent RU No. 119115, S.M. Lomakin, S.V. Usachev, P.N. Brevnov, L.A. Novokshonova "Device for testing materials for flammability".
17. A.V. Khvatov, P.A. Sakharov, S.M. Lomakin, S.D. Varfolomeev, Y.K. Lukanina, A.A. Minikh, S.M. Frolov *Synergistic flame retardant effect of bio-flame retardant based on oxidized wood in polyester's compositions*, IOP conference series: materials science and engineering.

© П. А. Сахаров – научный сотрудник, лаборатория Химической стойкости полимеров (ХСП), Институт биохимической физики имени Н.М. Эммануэля (ИБХФ) РАН, Москва, Россия, andrei-sakharov@mail.ru; А. В. Хватов – кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория ХСП, ИБХФ РАН, hvatovanatoliy@gmail.com; М. И. Арцис – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, лаборатория ХСП, ИБХФ РАН, chembio@sky.chph.ras.ru; С. М. Ломакин – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, лаборатория ХСП, ИБХФ РАН; ведущий научный сотрудник Федеральный исследовательский центр Химической физики РАН, lomakin@sky.chph.ras.ru; А. С. Зиганшина – кандидат хим наук доцент каф Технологии пластических масс, Казанский национальный исследовательский технический университет, Казань, Россия, aygul.ziganshina.89@mail.ru.

© P. A. Sakharov – Researcher, Laboratory of Chemical Stability of Polymers (CSP), N.M. Emmanuil Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences (IBCP RAS), Moscow, Russia, andrei-sakharov@mail.ru; A. V. Khvatov – PhD (Chemical Sci.), Researcher, the CSP Laboratory, IBCP RAS, hvatovanatoliy@gmail.com; M. I. Artis – PhD Chemical Sci.), Senior Researcher, the CSP Laboratory, IBCP RAS, chembio@sky.chph.ras.ru; S. M. Lomakin – PhD (Chemical Sci.), Head of the CSP Laboratory, IBCP RAS; Leading Researcher at N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences, lomakin@sky.chph.ras.ru; A. S. Ziganshina – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of Plastics Technology department, Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, aygul.ziganshina.89@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 24.08.25.

Дата принятия рукописи в печать – 03.09.25.