

УДК 667.64:678.026

А.В. АКИМОВ

*Херсонская государственная морская академия***ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧЕСТИ И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТИ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ
ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК**

Проведены экспериментальные исследования горючести и воспламеняемости разработанных полимерных композитных материалов и защитных огнестойких покрытий, полученных на основе пластифицированной трихлорэтилфосфатом эпоксидно-диановой смолы марки ЭД-20, наполненной частицами антипиренов различной зернистости и физической природы. Исследования горючести и воспламеняемости проводили на экспериментальном стенде с использованием стандартного концентрационного метода кислородных индексов при сжигании исследуемых образцов в средах с различной концентрацией кислорода. Горючесть материалов оценивали предельным кислородным индексом, являющимся отношением объемного количества кислорода к общему объему кислорода и азота. Испытания проводили для шести разработанных эпоксикомпозитных материалов (для каждого композита исследовали по 12 образцов). В результате получены средние значения объемного количества кислорода и азота, что позволило оценить предельный кислородный индекс для каждого материала, а также были определены потери массы образцов при горении. Сравнение разработанных материалов, наполненных частицами антипиренов, с аналогами показало, что по кислородному индексу их можно отнести к самозатухающим негорючим материалам, которые можно использовать для защитных огнестойких покрытий элементов энергетических установок при воздействии агрессивных сред.

Ключевые слова: горючесть, антипирены, эпоксидные композиты, кислородный индекс.

Рис. 1, табл. 1, лит. 14.

О.В. Акімов

*Херсонська державна морська академія***ДОСЛІДЖЕННЯ ГОРЮЧОСТІ І ЗАЙМИСТОСТІ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ
ДЛЯ ЕЛЕМЕНТІВ ЕНЕРГЕТИЧНИХ УСТАНОВОК**

Проведено експериментальні дослідження горючості і займистості розроблених полімерних композитних матеріалів і захисних вогнестійких покриттів, отриманих на основі пластифікованої трихлоретилфосфатом епоксидно-діанової смоли марки ЕД-20, наповненої частинками антипіренів різної зернистості і фізичної природи. Дослідження горючості і займистості проводили на експериментальному стенді з використанням стандартного концентраційного методу кисневих індексів при спалюванні досліджуваних зразків в середовищах з різною концентрацією кисню. Горючість матеріалів оцінювали граничним кисневим індексом, який визначається як відношення об'ємної кількості кисню до загального об'єму кисню та азоту. Випробування проводили для шести розроблених епоксикомпозитних матеріалів (для кожного композиту досліджували по 12 зразків). В результаті отримані середні значення об'ємної кількості кисню та азоту, що дозволило оцінити граничний кисневий індекс для кожного матеріалу, а також були визначені втрати маси зразків при горінні. Порівняння розроблених матеріалів, наповнених частками антипіренів, з аналогами показало, що за значеннями кисневого індексу їх можна віднести до самозатухаючих негорючих матеріалів, які можна використовувати для захисних вогнестійких покриттів елементів енергетичних установок, які працюють у агресивних середовищах.

Ключові слова: горючість, антипірени, епоксидні композити, кисневий індекс.

A.V. Akimov

*Kherson State Maritime Academy***RESEARCH FLAMMABILITY AND COMBUSTIBILITY PROTECTIVE COATINGS
FOR POWER PLANTS ELEMENTS**

Experimental studies of combustibility and flammability developed polymeric composite materials and protective fire-resistant coatings produced on the basis of plasticized trichloroethylbisphenol epoxy resin ED-20 filled with particles of fire retardants in different grits and physical nature. Studies flammability and combustibility was performed on an experimental stand concentration using the standard method by burning oxygen index of the samples in the media with different concentrations of oxygen. Flammability of materials evaluated limiting oxygen index is the ratio of the volume of oxygen to the total volume of oxygen and nitrogen. Tests were conducted for six developed epoxy composite materials (for each composite was investigated on 12 samples). As a result, average values obtained by bulk oxygen and nitrogen, allowing to estimate a limiting oxygen index for each material, and the samples were determined by weight loss during combustion. Comparing the developed materials filled with particles, flame retardants, with analogues showed that the oxygen index can be attributed to their non-flammable self-extinguishing materials which can be used for protective coating of fireproof elements of power plants by aggressive environments.

Keywords: flammability, flame retardants, epoxy composites, oxygen index.

Постановка проблеми. Развитие промышленности в современных условиях невозможно без использования полимерных материалов и, особенно, защитных покрытий на их основе, которые отличаются повышенными показателями теплофизических и физико-механических свойств, незначительной токсичностью и горючестью. Для деталей энергетических установок,

эксплуатируемых под действием высоких температур и давлений, перспективным является использование защитных покрытий на основе полимеров. Важнейшими характеристиками указанных покрытий являются: тепло- и огнестойкость, устойчивость к воздействию агрессивных сред (топливо, масло, вода, газы и пары, ПАВ и др.) [1–11].

Анализ последних исследований и публикаций. Для эпоксидных полимеров наиболее распространенным и эффективным способом снижения горючести является применение антипиренов, которые являются неорганическими и органическими веществами и содержат такие элементы как: фосфор, азот, бор и галогены. Антипирены бывают инертные и реакционноспособные. Реакционноспособными являются в основном элементоорганические и органические вещества. Неорганические антипирены достаточно редко взаимодействуют с макромолекулами полимера, это возможно только при наличии реакционноспособных групп, обеспечивающих химическое взаимодействие компонентов. Антипирены аддитивного типа привлекательны тем, что введение их в связующее обеспечивает улучшение свойств полимерных материалов. Однако следует заметить, что универсальных антипиренов, которые пригодны для снижения горючести любых полимерных материалов, не существует. Легкая воспламеняемость эпоксидных смол обусловлена тем, что продуктами их деструкции являются летучие вещества, содержащие значительное количество горючих соединений (оксид углерода, ацетон, формальдегид, ацетальдегид). Вместе с тем, при воздействии повышенных температур формируется карбонизированный остаток. Его образование обусловлено тем, что эпоксидные олигомеры, отвержденные аминами, при воздействии температур склонны к дегидратации, вследствие отрыва атома водорода от ароматического и алифатического звеньев цепи, с последующей конденсацией углеродных остатков и образованием квазиграфитовой структуры. Поэтому весьма эффективным методом снижения горючести эпоксидных полимеров является использование антипиренов, оказывающих влияние на процессы структурирования полимера при воздействии повышенных температур. Применение соединений, катализирующих пиролитические процессы, способствующие коксообразованию, также обеспечивает снижение загрязнения окружающей среды.

Решающим фактором, определяющим эффективность огнезащитных покрытий, является их теплоизолирующая способность, которая зависит от толщины покрытия. Для обеспечения эффективной огнезащиты такие покрытия должны иметь толщину 4...50 мм. Однако чрезмерное увеличение их толщины отрицательно сказывается на эксплуатационных характеристиках, поэтому перспективны огнезащитные покрытия вспучивающегося типа. Огнезащита с помощью таких покрытий основана на эффекте вспучивания благодаря наличию в рецептуре веществ, которые при нагревании выделяют инертные газы. В момент выделения газов покрытие размягчается, вспучивается, создавая плотный слой угольной пены. Благодаря отличной теплоизоляционной способности этот слой замедляет распространение тепла в сторону защищаемой поверхности и воздействие на нее критических температур. В качестве вспучивающего агента для огнестойкой композиции на основе эпоксидной диановой смолы возможно использование бисульфата графита, который представляет собой электролитическое соединение внедрения графита. Графит способен образовывать слоистые соединения с большим количеством веществ, в которых внедряемые атомы, молекулы и ионы проникают между гексагональными плоскостями, что вызывает увеличение расстояния между углеродными атомами. К внедряющимся веществам относятся почти все щелочные металлы, газогены, хлориды многих металлов, сильные кислоты, некоторые окислы и сульфиды металлов, и другие вещества [12]. Таким образом, бисульфат графита может быть рекомендован в качестве антипирирующей добавки при получении огнестойких композиций для вспучивающихся покрытий на основе эпоксидной диановой смолы.

В качестве модификаторов полифункционального действия для эпоксидного полимера, выполняющих одновременно роль пластификаторов и замедлителей горения, применяют: фосфорсодержащий диметилакрилат (ФОМ), трихлорэтилфосфат (ТХЭФ). В качестве наполнителей, усиливающих взаимный эффект влияния, используют: полифосфат аммония, хлористый аммоний, терморасширенный графит (ТРГ), графит тигельный (ГТ), технический графит (сажа). Для эффективного снижения горючести содержание фосфора в эпоксидной композиции должно быть не менее – 5...6 масс. %.

В результате теоретических и экспериментальных исследований влияния различных антипиренов и наполнителей на эксплуатационные, технологические и пожароопасные свойства эпоксиполимеров была создана огнезащитная композиция ЭКПГ (эпоксидная композиция пониженной горючести) на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, отвержденной аминным отвердителем [1313]. Для снижения

горючести покрытия использовали азотсодержащий антипирен – пенообразователь, для повышения жаростойкости в состав композиции дополнительно вводили небольшое количество минерального наполнителя на основе базальта. Испытания на горючесть по кислородному индексу (КИ) показали, что покрытие имеет величину индекса $KII=32\%$, т.е. является самозатухающим. Кроме этого установлено, что данная композиция имеет существенный недостаток – повышенную дымообразующую способность.

В работе [14] рассматривали задачу создания огнестойких эпоксидных композитов, содержащих техногенные отходы производства. При этом использовали эпоксидно-диановый олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) и отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ6-02-594-85). В качестве модификаторов применяли: фосфорсодержащий диметилакрилат – ФОМ-2 (ТУ 6-02-3-338-88), фосполиол – ФП (ТУ 2226-115-00210045-2000), фостетрол – ФТ (ТУ 6-02-1022-80), фосдиол – ФД (ТУ 6-02-1329-86). В качестве наполнителей использовали: кубовый остаток – отход производства поликапроамида, гальваношлам – отход гальванических ванн производства свечей зажигания и тальк. Установлено, что более высокими жаростойкими свойствами обладают композиты, содержащие ФОМ, а также ФОМ и ФД одновременно. Кроме этого, эти же композиты отличаются более высокими значениями ударной вязкости и прочности при изгибе.

Также изучены процессы изменения массы, температурные переходы, проведен анализ химического строения поверхности и объема при нагреве до температуры $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ эпоксидной композиции (ЭД-20 + ПЭПА), содержащей соли аммония и модифицированной различными добавками: боратом кальция, диоксидом марганца и продуктом дегидрополиконденсации фенантрена, содержащего хром и никель. Установлено, что полифосфорная кислота (продукт разложения солей аммония) стимулирует образование графитоподобного углеродного слоя на внутренней поверхности пенных пузырьков, а на поверхности образцов в процессе пиролиза имеет место увеличение концентрации фосфорсодержащих и углеродных продуктов. Введение в композицию никельсодержащих фенантронов увеличивает концентрацию углерод – углеродных и углерод – металлических соединений почти в три раза, что сопровождается заметным увеличением теплоемкости. Степень вспучивания композиции с диоксидом марганца возрастает в 16 раз. Считают, что как структурообразователи вспененного кокса наиболее эффективны борат кальция и металлсодержащие фенантроны.

В рамках решения задач по созданию композитов нового поколения был проведен комплекс исследований горючести, теплофизических и физико-механических свойств эпоксидных композитов [10-14]. При этом были разработаны эпоксидные композиции с улучшенными свойствами, содержащие химически активные модификаторы. Изучена возможность применения в качестве наполнителя для эпоксидной смолы отходов обмолота сельскохозяйственного производства (ООСП), в частности, отходов обмолота проса. Полученные данные доказывают целесообразность их использования для наполнения эпоксидной смолы, что позволяет расширить области применения данного наполнителя для создания композитов широкого спектра назначения. При этом разработаны трудносгораемые эпоксидные композиты. В частности, для модификации эпоксидного олигомера использовали минеральные наполнители и соединение полифункционального действия, выполняющее роль замедлителя горения и пластификатора – трихлорэтилфосфат (ТХЭФ). Установлено, что при поджигании на воздухе разработанного материала (q , масс.ч.: ЭД-20 (100) + ТХЭФ (30) + наполнитель ООСП (30) + ПЭПА (15)) возгорание происходит через 1,5 мин. При этом наблюдали вспенивание поверхности покрытия, а в отсутствие источника зажигания пламя затухает. Была установлена скорость распространения пламени в продольном и поперечном направлении, составляющая 2,5 и 1,5 мм/мин, соответственно. Кроме того, комплексное использование ТХЭФ и ООСП позволяет улучшать физико-механические свойства эпоксидных композитов – ударную вязкость, разрушающие напряжения при изгибе, твердость, термо- и теплостойкость. Можно утверждать о расширении области применения эпоксидных композитов, а также о решении проблемы использования отходов сельскохозяйственного производства.

В настоящее время существует спрос на материалы для ремонтных работ в различных отраслях промышленности. В связи с этим ставили задачи по созданию конкурентоспособных, не уступающих по свойствам импортным аналогам, композитных материалов на основе эпоксидного связующего. В частности, для получения износо-, абразивостойких композитов в качестве наполнителей использовали: корунд и мелкодисперсные металлические порошки (железо, медь и олово). При введении металлических наполнителей композитам придают специфические свойства: при введении железа – ферромагнитные, при введении меди –

улучшаются фрикционные характеристики полимера.

Таким образом, из приведенного выше можно констатировать следующее. При формировании прочных конструкционных материалов покрытий на их основе с повышенными показателями теплофизических свойств и пониженной горючестью необходимо анализировать физико-химические процессы, изменяющиеся в процессе полимеризации полимеркомпозитов после введения дисперсного наполнителя, что является одной из актуальных проблем современного материаловедения. Эти исследования являются наиболее актуальными при разработке эпоксидных композитных материалов, обладающих широким спектром улучшенных свойств. Одним из путей решения данной задачи является создание новых эпоксидных композитов при целенаправленном регулировании их эксплуатационных характеристик научно-обоснованным введением дисперсных наполнителей различной активности относительно эпоксидного связующего, что позволит улучшить как адгезионные, так и когезионные свойства композитов. При выборе типа наполнителя основным фактором является его способность смачиваться смолой, а также размер зерен. Применением наполнителей, состоящих из двух или большего количества размеров зерен, можно добиться повышения характеристик композитов. При этом избыток наполнителя или его дисперсность могут служить причиной ухудшения свойств эпоксидных композитов. Так, например, чрезмерно высокое содержание крупнозернистого наполнителя может стать причиной недостаточного смачивания связующим частиц или их неравномерного распределения в объеме материала, что может вызвать неравномерную усадку при отверждении полимера. Мелкозернистые наполнители необходимо вводить при более высоком содержании в смоле, чем крупнозернистые, так как они обладают большей удельной площадью поверхности. Таким образом выбор количества вводимого наполнителя является существенным при формировании композитов с улучшенным комплексом свойств. Также важным является введение в композит пластификатора – антипирена, в результате чего снижается горючесть и температура стеклования, текучести композита. Таким образом, в присутствии пластификатора полимер сохраняет высокоэластичные свойства при более низкой температуре.

Цель работы – исследовать горючесть разработанных эпоксидных композитных огнеупорных покрытий для деталей энергетических установок.

Материалы и методика исследования. В качестве основы для связующего при формировании эпоксидных КМ выбран эпоксидно-диановый олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), характеризующийся высокой адгезионной прочностью к металлической основе, возможностью отверждения при низких температурах, малой усадкой, отсутствием выделения летучих веществ при формировании в изделия, технологичностью при нанесении на детали со сложным профилем поверхности [2-5].

В качестве отвердителя для эпоксидного олигомера применяли отвердитель аминного типа – полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-02-594-85), способный формировать трехмерную сетчатую структуру при отсутствии нагрева и позволяет отверждать материалы при комнатных температурах. Также для отверждения ЭД-20 был использован ангидридный отвердитель горячего отверждения – изо-метилтетрагидрофталевого ангидрида (Изо-МТГФА) (ТУ 2494-015-14331137-2012).

В качестве пластификатора применяли трихлорэтилфосфат (ТХЭФ) (ТУ 6-05-1611-78) – полный эфир ортофосфорной кислоты и этиленхлоргидрина; эффективный антипирен, значительно улучшающими противопожарные свойства материалов. ТХЭФ образует однородную физическую смесь с полимером и не вступает с ними в химическую реакцию, что усиливает огнезащитный эффект. ТХЭФ хороший пластификатор, присутствие атомов хлора в составе трихлорэтилфосфата не уменьшает его совместимость с полимерами. При введении в композицию ТХЭФ получают самозатухающийся материал, горение которого быстро прекращается после нивелирования действия открытого пламени.

Введение различных по природе, форме и дисперсности наполнителей в эпоксидное связующее способствует физико-химическому взаимодействию, возникающее на границе раздела фаз «полимер-наполнитель», и зависит от химической активности наполнителя, удельной площади поверхности что существенно влияет на процессы структурообразования и определяет свойства КМ в процессе эксплуатации. С учетом того, что необходимо обеспечить негорючесть материалов в качестве наполнителей для экспериментальных исследований использованы:

- мелкозернистые ($d = 5...10$ мкм) наполнители: соевитовый порошок (ТУ36-131-83) и углекислый кальций (ГОСТ 4530-76);
- крупнозернистые ($d = 63$ мкм) наполнители: алюминат кальция (ГОСТ 969-91) и хлорамин

Б (ТУ 9392-031-00203306-97).

Горючість матеріалів оцінювали стандартним методом експериментального визначення кислородного індексу (КИ) [7, 8] по ГОСТ 12.1.044-89.

Результати досліджень і їх обговорення. В наші часи немає єдиного кінетичного методу визначення горючості полімерних матеріалів. З усіх методів випробувань матеріалів на горючість і воспламеняємість найбільше поширення для порівняльної оцінки рецептур замедлителів горіння у зарубіжних і вітчизняних спеціалістів отримав метод кислородного індексу [7, 8].

Стандартний метод експериментального визначення кислородного індексу (КИ) по ГОСТ 12.1.044-89 розроблений для випробування пластмас, в тому числі ячеїстих, щільністю не менше 100 кг/м^3 , а також пластмас в формі плінок і листів товщиною не більше 10,5 мм. Даний метод може також служити для порівняльної оцінки горючості інших твердих матеріалів, в особливості при обробці їх рецептур, направлених на зниження горючості і воспламеняємість.

Суть методу полягає в визначенні мінімальної концентрації кислорода в кислородно-азотній суміші, при якій випробувані матеріал здатен воспламенятися і горіти. Зовнішній вигляд установки показано на рис. 1 а, а схема випробування зразка – на рис. 1 б.

Визначення горючості і воспламеняємість полімерів і полімерних композитів концентраційним методом кислородних індексів проводять при зжиганні досліджуваних зразків в середовищах з різною концентрацією кислорода. При цьому фіксують концентрацію кислорода (в %) в оточуючій середі, необхідну для підтримання горіння зразка впродовж трьох хвилин.

Горючість матеріалів оцінюють предельним кислородним індексом (ПКІ), являючись відношенням об'ємного кількості кислорода V_{O_2} до загального об'єму кислорода і азота $V_{O_2+N_2}$ (в повітрі це співвідношення дорівнює 21), т.е. $ПКІ = V_{O_2}/V_{O_2+N_2}$.

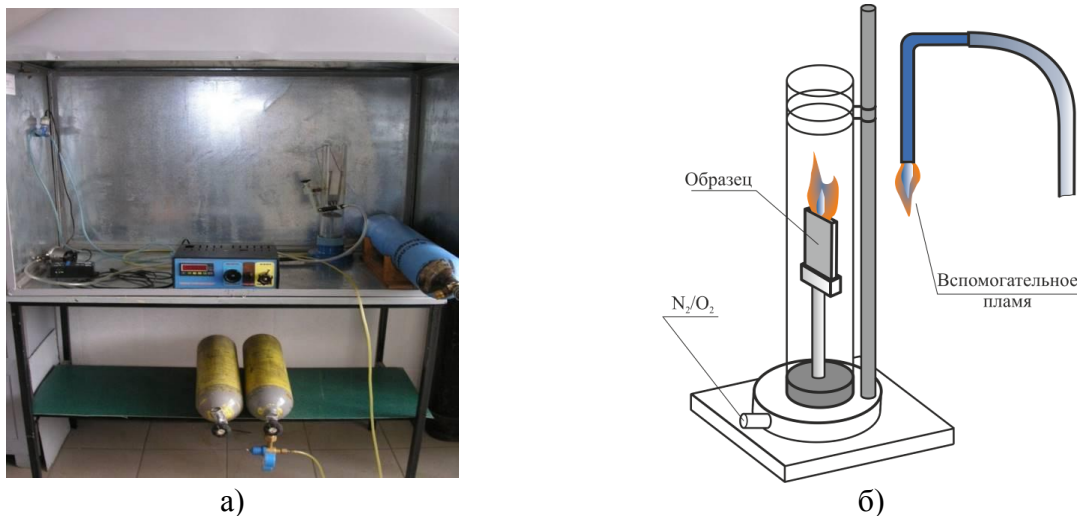


Рис. 1. - Установка для определения кислородного индекса по ГОСТ 12.1.044-89: а) внешний вид установки; б) схема испытания образца.

В качестве характеристики, определяющей горючість КМ, используют также значение предела горения ($C_{пр}$). Эту величину определяют аналогично ПКІ, при горении зразка в сосуде, через который снизу-вверх пропускают кислородно-азотную газовую смесь. В зависимости от места зажигания зразка и направления распространения пламени различают $C_{пр}$ снизу и $C_{пр}$ сверху. Значение $C_{пр}$ снизу всегда ниже из-за более жестких условий испытания, чем значение $C_{пр}$ сверху, которые совпадают со значением ПКІ для данного материала. Трудновоспламеняемыми (самозатухающими) считаются полимерные материалы, для которых $27 < ПКІ < 50$.

На горючість исследовали следующие разработанные нами эпоксикомпозитные материалы, состоящие из эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 ($q = 100$ масс.ч.), пластифицированной трихлорэтилфосфатом ($q = 10$ масс.ч.) и наполненной частицами АК – алюмината кальция, ХАБ – хлорамина Б, СП – совелитового порошка и УК – углекислого кальция:

- КМ1 – АК (70 масс.ч.) + ХАБ (4 масс.ч.) + СП (20 масс.ч.);
 КМ2 – АК (60 масс.ч.) + ХАБ (2 масс.ч.) + СП (10 масс.ч.);
 КМ3 – АК (80 масс.ч.) + ХАБ (2 масс.ч.) + СП (10 масс.ч.);
 КМ4 – АК (40 масс.ч.) + ХАБ (2 масс.ч.) + УК (30 масс.ч.);
 КМ5 – АК (30 масс.ч.) + ХАБ (4 масс.ч.) + УК (20 масс.ч.);
 КМ6 – АК (40 масс.ч.) + ХАБ (4 масс.ч.) + УК (15 масс.ч.).

Определение горючести и воспламеняемости полимеров и полимерных композитов концентрационным методом кислородных индексов проводят при сжигании образцов в средах с различной концентрацией кислорода. При этом фиксируют концентрацию кислорода (в %) в течение трех минут.

Горючесть материала оценивали предельным кислородным индексом (ПКИ), являющимся отношением объемного количества кислорода V_{O_2} к общему объему кислорода и азота ($V_{O_2} + V_{N_2}$) (в воздухе это соотношение равно 21), т.е. $ПКИ = 100 V_{O_2} / (V_{O_2} + V_{N_2})$. Испытания проводили для рассматриваемых КМ1-КМ6 (для каждого композита исследовали по 12 образцов). Средние значения V_{O_2} , V_{N_2} , расчетные значения ПКИ и потери массы образцов (ϵ_m , %) при горении приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Результаты испытаний горючести КМ

Исследуемый параметр	Исследуемый материал							Аналоги	
	ЭМ	КМ1	КМ2	КМ3	КМ4	КМ5	КМ6	Chartek 7	833FRB
V_{O_2} , дм ³ /мин	2,6	5,1	4,2	4,4	4,9	5,2	3,4	4,8	4,5
V_{N_2} , дм ³ /мин	8,0	5,6	6,4	6,2	5,7	5,5	7,3	5,6	6,1
ПКИ	24,6	47,6	39,4	41,4	46,0	48,4	31,6	46,2	42,5
Потеря массы образцов, %	1,1	0,7	0,7	0,4	0,7	0,8	1,1	1,2	1,4

Примечание: ЭМ – эпоксидная матрица; Chartek 7 – эпоксидное вспучивающееся огнезащитное покрытие; 833FRB – двухкомпонентный герметизирующий и заливочный эпоксидный компаунд (соответствует по огнеупорности требованиям UL, класс 4V-0, категория QMFZ2).

Выводы. Экспериментально установлено, что для всех разработанных композитов (КМ1-КМ6), а также для аналогов (Chartek 7, 833FRB) потери массы в процессе горения составляют $\epsilon_m < 8\%$, горение образцов продолжается в течение времени $t < 5$ с после удаления источника открытого пламени (допустимое горение после удаления горелки в течение времени $t < 30$ с). Таким образом, полученные результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о негорючести разработанных эпоксидных композитов, которые можно использовать для защитных огнестойких покрытий элементов энергетических установок, подверженных воздействию агрессивных сред.

Литература

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: [учеб. пособие] / [М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.]; под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
2. Технические свойства полимерных материалов :[учеб.-справ. пособие] / В.К. Крыжановский [и др.]; под ред. В. К. Крыжановского. – [2-е изд., испр. и доп.]. – СПб. : Профессия, 2007. – 235 с.
3. Стухляк П.Д. Эпоксидные композиты для защитных покрытий / П.Д. Стухляк. – Тернополь: Збруч, 1994. – 177 с.
4. Михайлин Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы / Ю.А. Михайлин. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 658 с.
5. Производство изделий из полимерных материалов : [учеб. пособие] / В.К. Крыжановский [и др.]; Под общ. ред. В.К. Крыжановского. – СПб. : Профессия, 2008. – 460 с.
6. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А. Михайлин. – СПб.: Профессия, 2012. – 624 с.
7. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов / Ю.А. Михайлин. – СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 415 с.
8. Мийченко И.П. Технология полуфабрикатов полимерных материалов : [учеб. пособ.] / И.П. Мийченко. – СПб. : Научные основы и технологии, 2012. – 374 с.
9. Крыжановский В.К. Технические свойства пластмасс : [учеб. пособие] / В.К. Крыжановский. – СПб. : Профессия, 2014. – 246 с.

10. Крыжановский В.К. Инженерный выбор и идентификация пластмасс / В.К. Крыжановский. – СПб. : Науч. основы и технологии, 2009. – 203 с.
11. Технология полимерных материалов [учеб. пособие для вузов по спец. "Химическая технология высокомолекулярных соединений"] / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов [и др.]; под общ. ред. В. К. Крыжановского. – СПб. : Профессия, 2008. – 533 с.
12. Гулай О.И. Свойства композиционных материалов на основе кремнийорганического лака КО-921 структурированных эпоксидной смолой ЭД-20 / О.И. Гулай, Я.А. Середницкий // Пластические массы. – 2001. – № 12. – С. 21-23.
13. Яковлева Р.А. Снижение дымообразующей способности вспучивающихся эпоксидных покрытий пониженной горючести / Р.А. Яковлева, Ю.В. Попов, Т.Н. Обиженко [и др.] // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: доклады международной конференции «Композит – 2007». – Саратов: СГТУ, 2007. – С. 339-342.
14. Плакунова Е.В. Модифицированные эпоксидные композиции / Е.В. Плакунова, Е.А. Татаринцева, Л.Г. Панова // Пластические массы. – 2003. – №2 – С. 39-40.

Стаття надійшла до редакції 11.09.2016