

УДК 630.432

УВЕЛИЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ ПУТЕМ РЕГУЛИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

Богданова В.В.*, д.х.н., ст. научный сотрудник, Кобец О.И.*

*Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

Синтезированы новые металлофосфатные замедлители горения и исследована их огнезащитная эффективность в зависимости от способности образовывать в температурном интервале 150–350 °С изолирующие покрытия и расплавы на поверхности пиролизующейся в предпламенной зоне конденсированной фазы древесины. Установлено, что для затухания горения целлюлозных материалов охлаждение пламенной зоны в результате поступления в газовую фазу летучих ингибиторов горения имеет большее значение, чем образование теплоизолирующих покрытий и расплавов. Показано, что количественно выход летучих ингибиторов горения в пламенную зону определяется особенностями пиролиза древесины, огнезамедлительных систем и продуктов их взаимодействия в предпламенной зоне конденсированной фазы.

(Поступила в редакцию 17 декабря 2007 г.)

Известно [1], что горение древесины происходит в диффузионном режиме с предварительным разложением в конденсированной фазе (к-фазе) и возгонкой летучих веществ, которые образуют с воздухом горючую смесь. В соответствии с этим погасания можно достичь за счет изменения условий тепло- и массообмена между газовой и конденсированной фазами. Из этого следует, что эффективные огнезащитные составы для древесных материалов должны обладать комбинированным действием – необходимо, чтобы их компоненты участвовали в процессах прекращения как пламенного горения, так и термолитического разложения горючей матрицы.

В литературе до настоящего времени нет ясности относительно определяющей роли тех или иных процессов в погашении горения целлюлозосодержащих материалов, что сдерживает целенаправленное создание эффективных огнезамедлительных систем для тушения лесных горючих материалов. Согласно распространенной теории дегидратационного катализа [2] при термолитическом разложении огнезащитной древесины ее разложение на первой стадии термолитического разложения сдвигается в сторону образования карбонизованного слоя, обладающего термоизолирующими свойствами, при этом вклад в ингибирование процессов горения, протекающих в пламенной зоне, как правило, не рассматривается.

Исследование механизма действия огнезащитного состава (ОС) «Метафосил» для лесных горючих материалов (ЛГМ) [3, 4], представляющего собой дисперсию аммонийных цинк- и алюмосиликофосфатов в растворе аммонийфосфатов [5], показало, что прекращение горения целлюлозных материалов обусловлено преимущественно ингибированием газофазных реакций летучими соединениями азота, а также образованием на поверхности пиролизующегося огнезащитного материала слоя карбонизованных продуктов и фосфатных изолирующих покрытий и расплавов. При этом установлено, что количественный выход летучих ингибиторов и образование конденсированных продуктов, ответственных за изменение условий тепло- и массопереноса при горении огнезащитной древесины, зависит от природы и соотношения исходных и модифицирующих компонентов в составе «Метафосила». Это позволяет регулировать эффективность состава путем создания условий для интенсификации процессов, вносящих определяющий вклад в ингибирование горения целлюлозных материалов.

Цель данного исследования – дальнейшее совершенствование рецептуры «Метафосила» для увеличения его огнезащитной эффективности и снижения стоимости, связанное

с поиском оптимальных концентраций, содержания азотсодержащей компоненты, металлсодержащих вспенивающих и пленкообразующих агентов.

Теплоизолирующую способность базового и модифицированных составов определяли по изменению во времени скорости охлаждения нагретой до 350 °С металлической пластины с образовавшимся на ее поверхности слоем вспученного огнезащитного покрытия. Вспучивающий эффект этих же составов сравнивали по высоте образовавшегося вспененного слоя при их нагревании до температур 300–350 °С в течение фиксированного времени (40 мин). За результат принимали среднее значение высоты вспененного слоя, образующегося в результате нагрева (не менее пяти образцов). Выбор температурного интервала, в котором исследовали изолирующие свойства базового и модифицированных составов, обусловлен началом интенсивной деструкции и газификации древесины во время термоллиза.

Огнезащитную эффективность определяли по ГОСТ 16363-98 и выражали в процентах потери массы при огневом воздействии на огнезащищенные образцы.

Рентгенофазовый анализ исходных и модифицированных образцов до и после прогрева проводили на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α излучение).

Термическое поведение синтезированных составов и огнезащищенных ими опилок исследовали на дериватографе системы Paulic-Paulic-Erdey в условиях возрастания температуры со скоростью 5 град/мин от 20 до 600 °С в воздушной атмосфере.

Поступление азот- и фосфорсодержащих соединений в газовую фазу находили по разности содержания азота и фосфора в исходных и прогретых при 200–350 °С огнезащищенных опилках. Азот определяли методом Тюрина [6], фосфор – спектрофотометрически [7].

Синтез ОС осуществляли золь-гель методом в две стадии [5] с введением модификаторов на первой или второй стадии синтеза.

Эффективную (эмпирическую) энергию активации процесса термического разложения исходной и огнезащищенной древесины определяли дифференциальным методом [8–10], основанным на логарифмической форме основного кинетического уравнения $da/dt = kf(\alpha)$ с последующей подстановкой константы скорости в логарифмическую форму аррениусовской зависимости $k = k_0 \exp(-E_{\text{акт}}/RT)$, где α – степень превращения, связанная с исходной m_0 и конечной m_k массами образца и массой в данный момент времени m_t соотношением $\alpha = (m_0 - m_t)/(m_0 - m_k)$; k – константа скорости; k_0 – предэкспоненциальный множитель; $E_{\text{акт}}$ – эмпирическая энергия активации, кДж/моль; R – газовая постоянная ($R = 8,314$ кДж/(моль·К)); t – время, мин; T – температура, К. Мгновенные значения $E_{\text{акт}}^*$ в координатах $\ln k - 1/RT$ определяли как тангенс угла наклона касательной к экспериментальной термогравиметрической кривой в точках с шагом не более 1,5 градуса. За эффективную (эмпирическую) энергию активации процесса принимали среднее арифметическое мгновенных значений в интервале температур, соответствующих протеканию процесса термического разложения древесины.

На первом этапе исследовали влияние изменения химического состава базовой композиции (состав 1) на огнезащитные свойства модифицированных составов. С этой целью на стадии нейтрализации металлофосфатной связки (вторая стадия синтеза) при сохранении постоянного соотношения основных компонентов изменяли природу и количество нейтрализующих агентов, в качестве которых использовали жидкое стекло, водный раствор аммиака и гидроксид натрия.

Данные о химическом составе, вспучивающей способности, теплоизолирующих и огнезащитных свойствах ОС, полученных нейтрализацией различными агентами, представлены в таблице 1 (составы 1–5) и на рисунке 1.

Замена в рецептуре огнезащитной композиции части водного раствора аммиака на гидроксид натрия приводит к усилению эффекта вспучивания ОС в 1,5–3 раза (таблица 1, составы 3–5) по сравнению с базовым составом (состав 1). Это положительно сказывается на качестве теплоизолирующего покрытия: скорость остывания пластин при обработке данными составами заметно ниже по сравнению с базовым (рисунок 1).

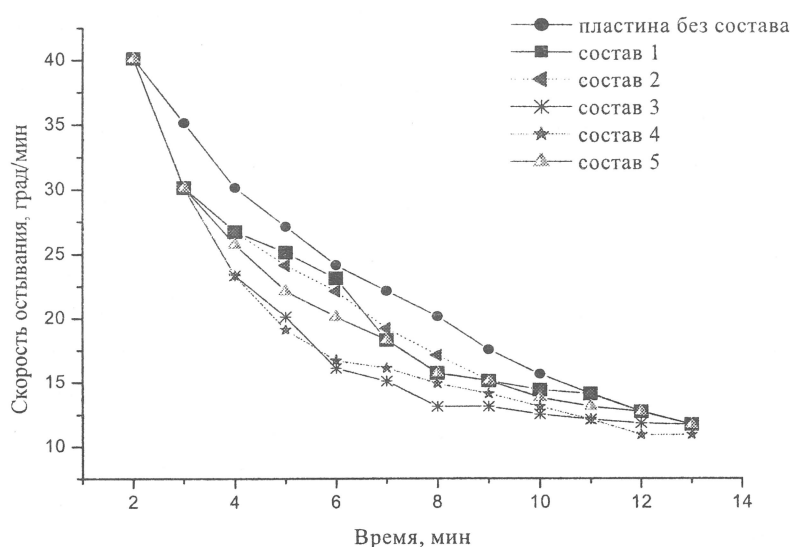


Рисунок 1 – Теплоизолирующая способность базовой и модифицированных огнезащитных композиций

Таблица 1 – Химический состав и огнезащитные свойства базового и модифицированных ОС

№ ОС	Массовые соотношения компонентов составов								Вспучивание, мм	Эффективность*, (ГОСТ 16363), %
	Al ₂ O ₃	ZnO	MgO	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	NH ₃	Na ₂ O		
1	1,0	2,4	0	0	17,3	1,0	3,9	0	2,5	15,6
2	1,0	2,4	0	0	17,3	0	4,5	0	1,5	11,0
3	1,0	2,4	0	0	17,3	0	0	7,5	4,0	29,6
4	1,0	2,4	0	0	17,3	1,0	0,9	6,5	5,5	36,1
5	1,0	2,4	0	0	17,3	0	0,9	6,6	4,5	27,9
6	1,0	0	0	1,7	17,3	1,0	0,9	6,6	6,6	44,2
7	1,0	0	0	1,7	17,3	1,0	2,0	3,3	5,0	20,2
8	1,0	0	0	1,7	17,3	1,0	3,0	2,0	6,0	10,0
9	1,0	0	0	1,7	17,3	1,0	3,9	0	1,5	13,7
10	1,0	0,8	0,4	0,6	17,3	1,0	0,9	6,6	7,2	42,5
11	1,0	0,8	0,4	0,6	17,3	1,0	2,0	3,3	6,2	18,7
12	1,0	0,8	0,4	0,6	17,3	1,0	3,0	2,0	4,5	15,2
13	1,0	0,8	0,4	0,6	17,3	1,0	3,9	0	0,5	15,3

Примечание: * – сухой привес ОС на древесине 8–9%.

Отсутствие натриевой компоненты в ОС не способствует вспучиванию состава при нагревании (таблица 1, состав 2), кроме того, при температурах 300–350 °С этот вариант ОС не образует на поверхности защищаемого материала однородной пленки, поэтому покрытие характеризуется низкими теплоизолирующими свойствами. Однако несмотря на это огнезащитная эффективность состава 2, содержащего максимальное количество азота, существенно выше по сравнению с другими модифицированными составами. Отсутствие или уменьшение

количества азотсодержащей компоненты за счет введения жидкого стекла и/или гидроксида натрия приводит к резкому по сравнению с базовым снижению огнезащитных свойств ОС (составы 3–5). Из этого следует, что приоритетное значение для ингибирования горения древесных материалов имеют процессы с участием летучих азотсодержащих продуктов в газовой фазе.

Огнезащитная эффективность модифицированных ОС, действующих по механизму физического способа огнезащиты, увеличивается и становится сопоставимой с базовым составом после частичной или полной замены оксида цинка в рецептуре на недефицитные оксиды кальция и/или магния. Использование данных соединений позволяет сформировать более эффективное изолирующее покрытие на поверхности древесины за счет образования однородных расплавов металлофосфатов в широком интервале температур, поскольку известно [11–12], что присутствие в фосфатных стеклах соединений кальция и магния приводит к снижению вязкости их расплавов, причем с ростом радиусов катионов одинаковой валентности вязкость расплавов уменьшается.

Для увеличения эффективности составов за счет уменьшения вязкости расплава, а также варьирования температурного интервала образования расплавов на поверхности огнезащитной древесины, подвергаемой огневому воздействию, провели дальнейшую модификацию состава 4, лучшего по результатам испытаний вспучивающей способности. Предполагалось, что снижение температуры образования расплава и его вязкости будет способствовать не только более равномерному распределению расплавов по нагретой поверхности древесины, но и облегчению выхода азотсодержащих соединений в газовую фазу.

В результате модифицирования базового состава «Метафосил» на первой стадии синтеза получены две серии ОС: в первой серии весь оксид цинка в рецептуре заменен менее дефицитным оксидом кальция (составы 6–9), в другой – оксид цинка присутствует наряду с оксидами щелочноземельных металлов магния и кальция (составы 10–13). Внутри каждой серии азотсодержащая компонента последовательно заменялась натриевой.

Найдено, что более высокую эффективность проявляют ОС с содержанием азота (в пересчете на аммиак) не менее трех массовых долей (таблица 1, составы 8, 9, 12 и 13). Установлено, что, несмотря на образование в конденсированной фазе максимально вспученного слоя, характеризующего изолирующие свойства ОС при нагревании, наблюдается низкая эффективность для составов с малым содержанием азота (составы 6 и 13). Однако однозначной связи между количеством азота и эффективностью ОС не выявлено: составы 12 и 13 при различном содержании азота имеют одинаковую эффективность, а состав 8 при более низком содержании азота эффективнее состава 9. Предполагается, что изменение огнезащитной эффективности в ряду составов 8, 9, 12 и 13 связано не только с содержанием в них азота, но и с различной вспучивающей способностью: недостаток азота в составах 8 и 12 по сравнению с базовым ОС компенсируется их способностью к образованию вспененных теплоизолирующих структур. Несомненно, что существует определенный баланс между вкладами процессов, протекающих в конденсированной и газовой фазах, в прекращение горения древесины с участием продуктов термолитиза ОС.

Рентгенографически установлено, что в отличие от базового состава, где обнаруживаются дифракционные максимумы дигидрофосфата аммония и аммонийного фосфата цинка (NH_4ZnPO_4), кристаллическая составляющая модифицированных ОС представляет собой дигидрофосфат натрия (составы 6, 10) или дигидрофосфат аммония (составы 7–9, 11–13).

Исследованием изменения физического состояния при нагревании в интервале температур 150–350 °С составов этих серий, а также с помощью рентгенофазового анализа этих же образцов установлено, что образование расплавов, в которых присутствуют стеклообразующие конденсированные фосфаты (пирофосфаты), наблюдается при температурах на 50–100 °С ниже, чем у базового состава; в интервале 400–500 °С в расплавах всех модифицированных составов наряду с аморфной фазой обнаружен стеклообразный двойной поли-

фосфат – $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{PO}_3)_6$. Вместе с тем, несмотря на высокие теплоизолирующие свойства кальций-, магнийсодержащих составов, не все составы по огнезащитной эффективности достигли уровня базового состава (составы 6, 7, 10, 11). На основании этих фактов можно предположить, что усиление только физического фактора не является необходимым и достаточным условием для получения составов, превосходящих по огнезащитной эффективности базовый состав.

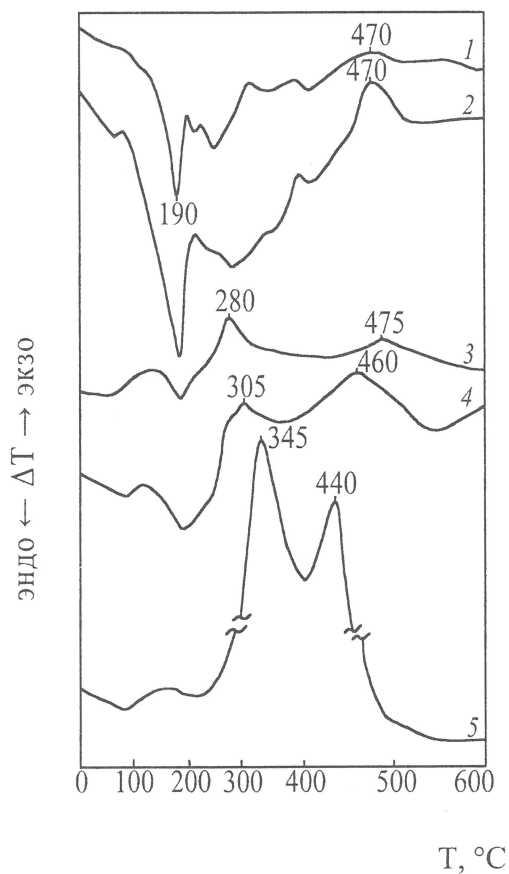
Для того чтобы установить причины различной эффективности исследуемых огнезащитных составов, рассмотрим термическое поведение огнезащищенных опилок и количественное поступление летучих соединений азота в газовую фазу при прогреве таких же образцов.

По данным дифференциального термического анализа (ДТА) (рисунок 2, таблица 2), термические эффекты на кривых ДТА базового и модифицированных огнезащитных составов обусловлены разложением дигидрофосфата аммония и аммонийных металлофосфатов, являющихся составной частью этих ОС.

Так, глубокий эндотермический эффект на кривых ДТА составов 8 и «Метафосила» в области температур 170–200 °С обусловлен, вероятно, как поликонденсацией и плавлением $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ с образованием пирофосфатного аниона [13], так и одновременно протекающими процессами дегидратации аморфных аммонийных металлофосфатов переменного состава [14]. При дальнейшем повышении температуры (300–400 °С) происходит более глубокая поликонденсация с образованием фосфатных анионов со средней длиной цепи, равной 10. В интервале температур 440–530 °С на кривой ДТА наблюдается экзотермический эффект, вызванный частичной кристаллизацией полифосфата аммония и конечных продуктов термолитиза металлофосфатов.

На кривых ДТА исходных опилок имеется 2 экзотермических эффекта: первый с максимумом 345 °С обусловлен, согласно [15], термическим разложением древесины и пламенным горением образующихся летучих продуктов термолитиза, а второй экзоэффект с максимумом 440 °С соответствует процессу гетерогенного горения обугленного остатка. Эндотермический эффект, соответствующий дегидратации древесины, перекрывается первым экзотермическим эффектом и поэтому на кривой ДТА не проявляется.

В присутствии ОС характер термического разложения опилок меняется: резко снижаются интенсивности экзопиков и изменяются температуры их максимумов. Сдвиг первого максимума на кривой ДТА для образцов древесины, обработанных ОС, в сторону более низких температур с одновременным уменьшением потери массы свидетельствует о преимущественном протекании процессов дегидратации древесины с образованием карбонизованных продуктов. Дегидратация древесины ката-



1 – «Метафосил»; 2 – состав 8; 3, 4 – опилки, обработанные «Метафосилом» и составом 8; 5 – исходные опилки

Рисунок 2 – Кривые ДТА

лизируется фосфорной кислотой, образующейся при термоллизе ОС. Сдвиг 2-го экзоэффекта в высокотемпературную область может быть обусловлен как образованием на поверхности огнезащищенной древесины экранирующего слоя из карбонизованных продуктов, вспененных структур и расплавов, так и поступлением в газовую фазу летучих ингибиторов горения, в результате чего происходит охлаждение пламени и снижается теплоприход к пиролизующемуся в к-фазе горючему материалу.

Таблица 2 – Данные комплексного термического анализа (ТГ, ДТА), эффективная энергия активации исходных и огнезащищенных опилок, огнезащитная эффективность ОС на начальной стадии процесса термоллиза

№ ОС	Потеря массы (кривая ТГ), %		Температура максимума эффектов на кривой ДТА, °С			$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	Δm , %
	общая потеря массы, %	максимальная потеря массы, % (температурный интервал, °С)	эндо	I экзо	II экзо		
–	97,2	62,6 (240–340)	–	345	440	139,5	65,7
1	52,2	21,5 (180–280)	100; 190	280	475	26,8	16,0
6	55,5	18,5 (200–300)	80; 180	330	450	81,4	44,2
7	49,0	17,0 (150–290)	90; 190	330	470	39,3	20,2
8	49,7	16,0 (175–280)	90; 190	305	460	48,6	10,0
9	65,5	28,1 (140–270)	90; 190	300	465	37,9	13,7
10	56,3	18,8 (215–290)	80; 190	315	460	63,7	42,5
11	33,4	17,8 (130–280)	190	310	460	27,3	18,7
12	70,6	26,6 (150–290)	100; 200	310	450	31,3	15,2
13	58,2	22,8 (180–270)	100; 210	295	480	49,6	15,3

По данным, полученным при обработке соответствующих термогравиметрических кривых, определены значения эффективных (эмпирических) энергий активации термического разложения исходных и огнезащищенных древесных опилок на начальной стадии термоллиза (до 350 °С). Полученные значения эффективных энергий активации указывают на то, что ОС на основе аммонийных металлофосфатов выступают в роли модификаторов древесины, способствующих протеканию ее термоллиза по пути процесса каталитической дегидратации целлюлозной составляющей с образованием преимущественно негорючих продуктов (H_2O и CO_2) и карбонизованного поверхностного изолирующего слоя. Характерно, что при обработке древесины ОС, обладающими огнезащитной эффективностью (составы 7–9, 11–13), в 3–5 раз снижается $E_{\text{акт}}$ реакций термической деструкции исходной древесины (таблица 2). В то же время при обработке древесины составами, не обладающими огнезащитной эффективностью (составы 6 и 10), фиксируются наиболее высокие значения эффективных $E_{\text{акт}}$.

Однако, исходя из дериватографических данных, затруднительно объяснить причину высокой эффективности одних ОС и низкой эффективности других, так как для составов, имеющих различный огнезащитный эффект (составы 6, 9, 10, 13), наблюдаются близкие значения температур второго экзоэффекта и общей потери массы. При этом необходимо отметить, что общая потеря массы образцов древесины, обработанной составами различной эффективности, не имеет однозначной связи с данными по потере массы этими же образцами при огневом воздействии. Следовательно, процессы, протекающие по механизму каталитической дегидратации, нельзя считать определяющими при ингибировании горения древесины исследуемыми составами.

Проследим изменение огнезащитной эффективности базового и модифицированных ОС в зависимости от суммарного поступления летучих азот- и фосфорсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу при термообработке огнезащищенных опилок.

Из данных таблицы 3 видно, что в целом существует корреляция между содержанием азотсодержащей компоненты в рецептурах составов, количественным поступлением азотсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу и огнезащитной эффективностью исследованных составов.

Вместе с тем с точки зрения целенаправленного создания эффективных и не дефицитных огнезамедлительных систем для целлюлозных материалов представляет интерес сопоставить данные по огнезащитной эффективности, термическому поведению, поступлению летучих соединений азота в газовую фазу для ОС, имеющих одно и то же содержание азота, но различающихся природой модифицирующих агентов (таблицы 1 и 2, составы 8, 12 и 9, 13).

Таблица 3 – Суммарное поступление азота и фосфора в газовую фазу при термообработке огнезащищенных опилок (время термообработки 10 мин в температурном интервале 200–350 °С)

№ ОС	$\sum N$, г	$\sum P$, г	Огнезащитная эффективность	
			Потеря массы, %	Время горения, с
1(базовый)	12,28	1,94	15,6	–
6	5,07	0,36	44,2	61
8	10,54	1,90	10,0	–
9	1263	1,90	13,7	–
10	4,21	0,36	42,5	65
12	9,30	1,90	15,2	2
13	9,94	1,90	15,3	–

Обращает на себя внимание то, что в случае составов 6, 8 и 9, содержащих оксид кальция, поступление летучих соединений азота в газовую фазу выше по сравнению с этим же показателем для составов, модифицированных оксидами цинка, кальция и магния (составы 10, 12, 13). Этот факт, по-видимому, можно объяснить разницей в вязкости металлофосфатных систем при введении в их состав оксидов щелочноземельных металлов. Исходя из того что при температуре 500 °С вязкость расплава метафосфата кальция в 5–6 раз ниже по сравнению с вязкостью расплава соответствующей соли магния [16], можно предположить, что на поверхности горения древесины, защищенной ОС, имеющими различную вязкость расплавов, основу которых, согласно [17], составляют метафосфаты металлов, создаются неодинаковые условия для выхода летучих ингибиторов горения в газовую фазу. Это может стать причиной различной эффективности составов, модифицированных кальций- и магниесодержащими компонентами.

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают предположение, что основным механизмом, ответственным за прекращение горения древесины с помощью исследованных ОС, является ингибирование химических процессов в газовой фазе летучими соединениями азота. На примере состава 8, имеющего более низкое общее содержание азота по сравнению с «Метафосилом», достигнуты улучшенные огнезащитные свойства за счет изменения условий тепло- и массопереноса между пламенной зоной и пиролизующейся древесиной (катализ дегидратации древесины в сторону образования карбонизованных продуктов, образование низковязких расплавов и пористых теплоизолирующих слоев). Показана реальная возможность увеличения эффективности ОС путем создания условий для реализа-

ции нескольких механизмов прекращения горения. Результаты сопоставительных исследований процессов превращения огнезамедлительных систем с различной огнезащитной эффективностью при температурах, реализующихся при термическом разложении и горении целлюлозных материалов, позволяют наметить пути целенаправленного повышения эффективности огнетушащих составов, заключающиеся в регулировании скорости и характера термостимулируемых превращений ОС для максимального выхода летучих ингибиторов горения (преимущественно азотсодержащих) в газовую фазу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ксандопуло, Г.И. Химия пламени / Г.И. Ксандопуло. – М., 1980. – 256 с.
2. Кодолов, В.И. Критерии подбора замедлителей горения полимерных материалов / В.И. Кодолов, В.И. Повстугар, В.И. Михайлов // Теоретические и практические аспекты огнезащиты древесных материалов: сб. ст. – Рига: Зинатне, 1985. – С. 122–135.
3. Богданова, В.В. Огнезащитное действие замедлителей горения в целлюлозных материалах / В.В. Богданова, О.И. Кобец // Сб. науч. тр. / Ин-т леса НАН Беларуси. – Гомель, 2005. – Вып. 63: Проблемы лесоведения и лесоводства. – С. 325–327.
4. Богданова, В.В. Огнегасящий эффект замедлителей горения в синтетических полимерах и природных горючих материалах / В.В. Богданова // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст. / НИИ ФХП БГУ; под ред. О.А. Ивашкевича. – Минск: БГУ, 2003. – Вып. 2. – С. 344–375.
5. Состав для профилактики, локализации лесных пожаров и/или борьбы с ними; пат. 2149 Респ. Беларусь, МПК А 62 Д 1/00, С 09 К 21/02 / Л.В. Кобец [и др.]: заявитель НИИ ПФП БГУ, Гом. хим. з-д. – № 950285; заявл. 08.06.95; опубл. 30.06.98 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1998. – № 10. – С. 55.
6. Аринушкина, Е.В. Руководство по химическому анализу почв / Е.В. Аринушкина. – М.: Наука, 1970. – 487 с.
7. Марченко, З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко. – М.: Мир, 1971. – 570 с.
8. Шестак, Я. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Я. Шестак. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
9. Павлова, С.А. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений (методы аналитической химии) / С.А. Павлова, И.В. Журавлева, Ю.И. Толчинский. – М.: Химия, 1983. – 120 с.
10. Plastics. Thermogravimetry (TG) of polymers. – Part 2: Determination of activation energy: ISO 11358-2:2005(E).
11. Макаров, В.Н. Химический состав и свойства фосфатсодержащего декоративного стекла / В.Н. Макаров [и др.] // Журн. приклад. химии. – 1998. – Т. 36, вып. 5. – С. 736–739.
12. Рожнов, В.Б. О характере взаимосвязи некоторых физико-химических свойств расплавов метафосфатов щелочных и щелочноземельных металлов с природой катиона / В.Б. Рожнов, Д.З. Серазетдинов, А.Б. Бектуров // Изв. АН Каз. ССР. Сер. химическая. – 1982. – № 5. – С. 1–5.
13. Разина, З.П. Исследование процесса поликонденсации монозамещенного ортофосфата аммония / З.П. Разина, Л.И. Кузнецов-Фетисов // Журн. приклад. химии. – 1975. – Т. 48, № 4. – С. 875–877.
14. Лепилина, Р.Г. Термограммы неорганических фосфатных соединений: справочник / Р.Г. Лепилина, Н.М. Смирнова; ЛенНИИГипрохим; под ред. И.В. Тананаева. – Л.: Наука, 1984. – 334 с.
15. Леонович, А.А. Теория и практика изготовления огнезащищенных ДСП / А.А. Леонович. – Л., 1989. – 175 с.
16. Мазурин, О. В. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: справочник: в 5 т. / О.В. Мазурин, М.В. Стрельцина, Т.П. Швайко-Швайковская; под ред. В.К. Лeko. – Л., 1987. – Т. 5: Однокомпонентные и двухкомпонентные оксидные системы. – 496 с.
17. Констант, З.А. Фосфаты двухвалентных металлов / З.А. Констант, А.П. Диндуне. – Рига, 1987. – 371 с.