

ИЗМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ГОРЕНИЯ

Богданова В.В., Кобец О.И.

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Республика Беларусь, г. Минск, Ленинградская, 14,
Bogdanova@bsu.by

Показано, что при изменении фазового, химического состава металлофосфатных замедлителей горения и продуктов их термообработки наблюдается увеличение их теплоизолирующей способности за счет образования при температурах 200 - 500 °С вспененных покрытий и изолирующих расплавов. Оптимальные огнезащитные свойства проявляют составы, образующие на защищаемой поверхности вспененные структуры и низковязкие расплавы, не препятствующие выходу летучих азотсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу.

ВВЕДЕНИЕ

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. Исходя из этого, эффективные огнезащитные составы для древесных материалов должны обладать комбинированным действием – необходимо, чтобы их компоненты участвовали в процессах прекращения как пламенного горения, так и термолиза горючей матрицы.

В литературе до настоящего времени нет ясности относительно определяющей роли тех или иных процессов на погасание целлюлозосодержащих материалов, что сдерживает целенаправленное создание эффективных огнезамедлительных систем для тушения лесных горючих материалов. Согласно распространенной теории дегидратационного катализа [2] при термолизе огнезащищенной древесины ее разложение на первой стадии термолиза 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 огнезащищенного 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 огнезащищенной древесины, зависит от природы и соотношения исходных и модифицирующих компонентов в составе «Метафосил». Это позволяет регулировать эффективность состава путем создания условий для интенсифицирования процессов, вносящих определяющий вклад в ингибирование горения целлюлозных материалов.

Цель данного исследования – дальнейшее совершенствование рецептуры «Метафосила» (базовый состав) для увеличения его огнезащитной эффективности и снижения стоимости, связанное с поиском оптимальных концентраций, количества 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 термолиза.

Огнезащитную эффективность ОС 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 энергию активации процесса термического разложения исходной и огнезащищенной древесины определяли дифференциальным методом [8, 9, 10], основанным на логарифмической форме основного кинетического уравнения $da/dt=kf(\alpha)$ с последующей подстановкой константы скорости в логарифмическую форму аррениусовской зависимости $k=k_0\exp(-E_{акт}/RT)$, 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; $E_{акт}$ – эмпирическая энергия активации, кДж/моль; R – газовая постоянная ($R=8,314$ кДж/(моль·К)); t – время, мин; T – температура, К. Мгновенные значения $E_{акт}^*$ определяли как тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln k - 1/RT$ на основании данных экспериментальной термогравиметрической кривой в точках с шагом не более 1,5 градуса. За эффективную энергию активации термодеструкции принимали среднее арифметическое мгновенных значений в интервале температур, соответствующих протеканию определенной стадии процесса термического разложения исходной и огнезащищенной древесины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследовали влияние изменения базовой рецептуры состава (таблица 1, состав 1) в сторону увеличения вспучивающих и изолирующих свойств покрытия 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, аммиачную воду и гидроксид натрия по отдельности и их смеси (составы 2-5).

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

№ ОС	Массовые соотношения компонентов составов								Вспучивание, мм	Эффективность*, (ГОСТ 16363), Δm , %
	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

*- сухой привес ОС на древесине 8-9 %.

Как видно из полученных данных, использование в качестве нейтрализующего агента аммиачной воды приводит к резкому снижению эффекта вспенивания (состав 2). Проведение нейтрализации только гидроксидом натрия (состав 3) позволяет несколько увеличить вспенивание состава при прогревании по сравнению с базовым составом. Замена в базовой рецептуре части аммиачной воды

на гидроксид натрия приводит к усилению эффекта вспучивания при прогреве модифицированных ОС в интервале температур 300-350 °С: образование вспененного слоя 1,5-2,2 раза больше (составы 4 и 5) по сравнению с базовым составом (состав 1). Экспериментами по определению теплоизолирующей способности вспененных структур (сопоставительные измерения скорости остывания нагретых до определенной температуры металлических пластин с нанесенными составами) найдено (рисунок 1), что по теплоизолирующей способности составы располагаются в ряд: состав 4 > состав 3 ≥ состав 5 > базовый (состав 1) > состав 2. Следовательно, присутствие натриевой компоненты способствует образованию эффективных изолирующих вспененных структур (состав 4) при температурах, реализующихся на горячей поверхности древесины.

Вместе с тем, несмотря на более низкую теплоизолирующую способность, огнезащитная эффективность состава 2, содержащего максимальное количество азота по сравнению с другими составами этого ряда, существенно выше. Отсюда можно сделать вывод, что отсутствие азотсодержащей компоненты в модифицированном составе или уменьшение ее количества за счет замены части аммиачной воды или жидкого стекла гидроксидом натрия, несмотря на хорошее вспенивание, приводит к резкому снижению огнезащитных свойств (составы 3–5) по сравнению с базовым составом. Следовательно, только увеличение вспенивающих (теплоизолирующих) свойств не приводит к усилению огнезащиты.

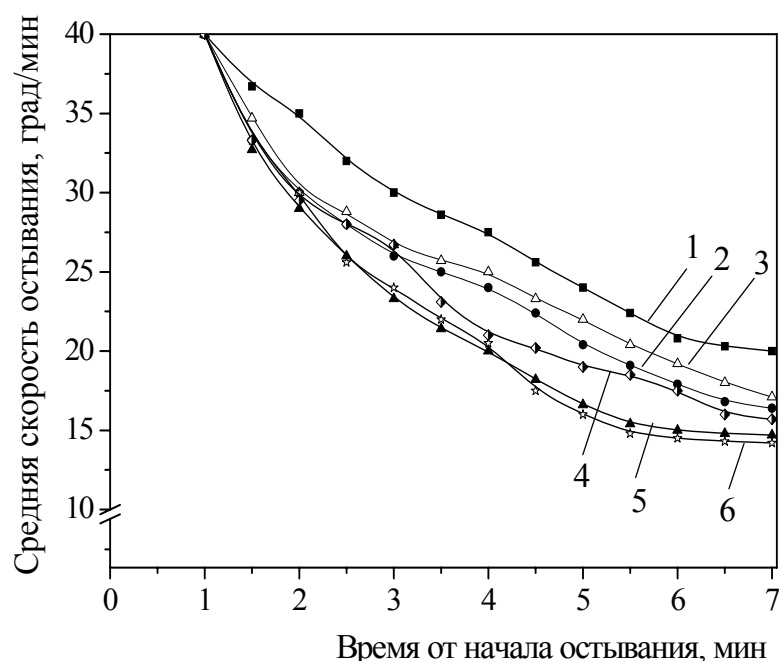


Рисунок 1. – Средняя скорость остывания металлических пластин, обработанных огнезащитными составами, в зависимости от времени. Номера кривых соответствуют данным для: 1– исходной пластины и пластин с составами: 2 – базовый; 3 – состав 2; 4 – состав 5; 5 – состав 3; 6– состав 4.

Другая возможность изменить условия теплообмена между газовой и конденсированной фазами – образование на пиролизирующей поверхности изолирующих расплавов в широком температурном диапазоне. Из литературных данных известно [11, 12], что присутствие в фосфатных стеклах соединений щелочноземельных металлов (кальция и магния) приводит к снижению температур плавления и вязкости их расплавов, причем с ростом радиусов катионов одинаковой валентности, вязкость уменьшается. Исходя из этого, с целью уменьшения вязкости расплавов и увеличения их кроющей способности, а также для расширения температурного интервала образования расплавов на поверхности огнезащитной древесины, подвергаемой огневому воздействию, проводили дальнейшую модификацию базового состава соединениями кальция и/или магния (составы 6-13). Предполагалось, что расширение температурного диапазона образования расплавов и уменьшение их вязкости будет способствовать более равномерному распределению расплавов по нагретой поверхности древесины. В результате модифицирования базового состава 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). Одновременно определяли оптимальную концентрацию азотсо-

держашей компоненты, для чего внутри каждой серии варьировали количество азот- и натрийсодержащих нейтрализующих агентов.

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. Однако, этот компенсирующий эффект не реализуется в составах 6, 7, 13 и 17, в которых содержание азота в 2–4 раза меньше, чем в базовой рецептуре. Таким образом очевидно, что для составов, содержащих магний и/или кальций, существует определенный баланс между вкладами в прекращение горения древесины процессов, протекающих под воздействием этих ОС в конденсированной и газовой фазах.

Для выяснения влияния продуктов термического разложения базового и модифицированных ОС на процессы тепло-, массообмена между газовой и к-фазами при горении огнезащитной древесины исследовали их фазовый состав и физическое состояние в температурном интервале 200-500 °С. Рентгенографически установлено, что кристаллическая составляющая модифицированных магнием и/или кальцием ОС представляет собой дигидрофосфат натрия (составы 6, 10), дигидрофосфат аммония (составы 7-9, 11, 13). На рентгенограмме состава 12 также как и у базового ОС обнаруживаются дифракционные максимумы дигидрофосфата аммония и аммонийного фосфата цинка (NH_4ZnPO_4). 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 полифосфат – $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{PO}_3)_6$. 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 огнезащиты (образование вспученных покрытий и низкотемпературных расплавов) не является необходимым и достаточным условием для получения ОС, превосходящих по эффективности базовый состав.

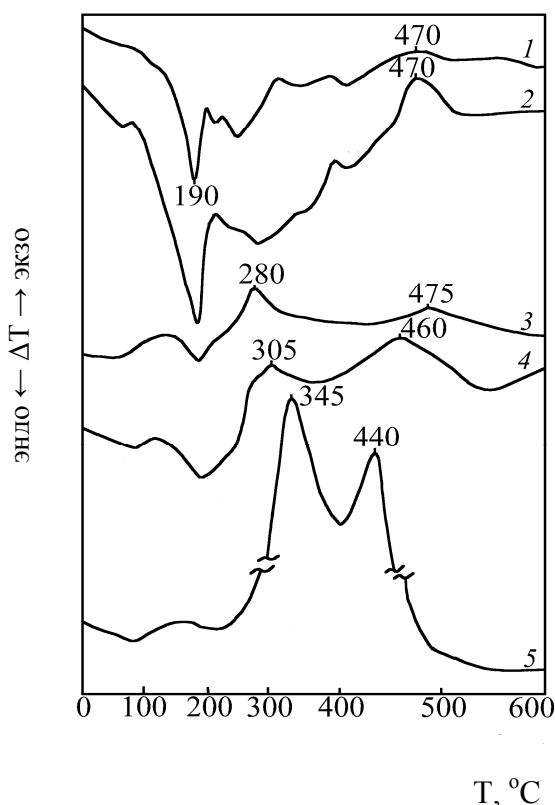


Рисунок 2. – Кривые ДТА: 1– базовый ОС; 2 – состав 8; 3, 4 – опилки, обработанные базовым ОС и составом 8;

Для нахождения причин различной эффективности исследуемых огнезащитных составов проведено дериватографическое исследование огнезащитных опилок и количественное поступление летучих соединений азота в газовую фазу при прогреве таких же образцов.

По данным дифференциального термического анализа (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 для базового ОС и наиболее эффективного модифицированного состава 8 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 одно-

временно протекающими процессами дегидратации аморфных аммонийных металлофосфатов переменного состава [14]. В интервале температур 300-400 °С на термограмме наблюдается ряд сопряженных эндо-эффектов, которые свидетельствуют о происходящей более глубокой поликонденсации этих соединений. В интервале температур 440-530 °С на кривых ДТА состава 8 и базового ОС присутствует экзотермический эффект, вызванный частичной кристаллизацией полифосфата аммония и конечных продуктов термолитического разложения 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 термолитического разложения, а второй экзо-эффект с максимумом 440 °С соответствует процессу гетерогенного горения (тления) обугленного остатка. Эндотермический эффект, соответствующий дегидратации древесины, перекрывается первым экзотермическим эффектом и поэтому на кривой ДТА не проявляется.

В присутствии базового и модифицированных ОС характер термического разложения опилок меняется: резко снижаются интенсивности экзо-пиков 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 катализируется фосфорной кислотой, образующейся при термолитическом разложении ОС. Сдвиг 2-го экзоэффекта в высокотемпературную область может быть обусловлен как образованием на поверхности огнезащитной 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 огнезащитных опилок, огнезащитная эффективность ОС на начальной стадии процесса термолитического разложения

№ ОС	Потеря массы (кривая ТГ), %		Температуры максимумов эффектов на кривой ДТА, °С			E _{акт} , кДж/моль	Эффективность (ГОСТ 16363), 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 огнезащитных древесных опилок на начальной стадии термолитического разложения (150-350 °С). Полученные значения эффективных энергий активации (таблица 2) указывают на то, что ОС на основе аммонийных металлофосфатов выступают в роли модификаторов древесины, способствующих протеканию ее термолитического разложения по пути процесса каталитической дегидратации целлюлозной составляющей с образованием преимущественно негорючих продуктов (H₂O и CO₂) 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_{акт} реакций термической деструкции исходной древесины (таблица 2). В то же время при обработке древесины модифицированными магниевыми и/или кальциевыми составами, которые не обладают огнезащитной эффективностью (составы 6 и 10), фиксируются наиболее высокие значения эффективных E_{акт}.

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 экзотермического пика 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. На основании полученных кинетических данных также не установлена однозначная зависимость между огнезащитной эффективностью базового и модифицированных составов и значениями эффективных энергий активации: $E_{\text{акт}}$ процесса термической деструкции исходной и огнезащищенной древесины на начальной стадии термолиза (150-350 °С) для ОС различной эффективности (составы 1, 7, 8, 9, 11, 12, 13) примерно одинаковы (в пределах 26-50 кДж/моль). 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 недефицитных 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 (ΣN) и фосфора (ΣP) в газовую фазу при термообработке* огнезащищенных опилок в температурном интервале 200-500 °С

№ ОС	ΣN , г	ΣP , г	Огнезащитная эффективность	
			Потеря массы, %	Время горения, с
1(базовый)	16,27	2,65	15,6	-
6	6,80	1,44	44,2	61
8	16,25	1,95	10,0	-
10	5,81	1,25	42,5	65
12	16,16	1,90	15,2	2

*Время термообработки 10 мин.

Примечание. Данные о поступлении азота и фосфора приведены в граммах в пересчете на 100 г опилок с учетом потери массы.

Обращает на себя внимание то, что в случае составов 6 и 8, содержащих оксид кальция, поступление летучих соединений азота в газовую фазу выше по сравнению с этим же показателем для составов, содержащих оксиды цинка, кальция и магния (составы 10 и 12). 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.

ВЫВОДЫ

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают предположение, что основным механизмом, ответственным за прекращение горения древесины с помощью исследованных ОС является ингибирование процессов в газовой фазе летучими соединениями азота. На примере состава 8, имеющего более низкое общее содержание азота по сравнению с базовым составом, достигнуты улучшенные огнезащитные свойства за счет изменения условий тепло- и массопереноса между пла-

менной зоной и пиролизуемой 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 реализации 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 создания условий для максимального выхода летучих ингибиторов горения (преимущественно азотсодержащих) в газовую фазу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ксандопуло Г. И. Химия пламени. М., 1980.
2. Кодолов В.И., Повстугар В.И., Михайлов В. И. Критерии подбора замедлителей горения полимерных материалов. Теоретические и практические аспекты огнезащиты древесных материалов: сб. ст. Рига: Зинатне, 1985. С. 122 - 135.
3. Богданова В.В., Кобец О.И. Огнезащитное действие замедлителей горения в целлюлозных материалах. Проблемы лесоведения и лесоводства: сб. науч. тр. Ин-та леса НАН Беларуси. Вып. 63. Гомель, 2005. С. 325-327.
4. Богданова В.В. Огнегасящий эффект замедлителей горения в синтетических полимерах и природных горючих материалах. Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст. Вып. 2. Минск: БГУ, 2003. 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. Кобец Л.В., Богданова В.В., Кобзева Н.М. и др.; заявитель НИИ ПФП БГУ, НИИ ФХП БГУ, Гомельский хим. завод. № 950285; заявл. 08.06.95. Опубл. 30.06.98.
6. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Наука, 1970.
7. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971.
8. Шестак Я. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ. М.: Мир, 1987.
9. Павлова С.А., Журавлева И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. (Методы аналитической химии). М.: Химия, 1983.
10. Plastics. Thermogravimetry (TG) of polymers. Part 2: Determination of activation energy: ISO 11358-2:2005(E).
11. Макаров В.Н. и др. Химический состав и свойства фосфатсодержащего декоративного стекла. Ж. прикл. химии. 1998. Т. 36. Вып. 5. С. 736 - 739.
12. Рожнов В.Б., Серазетдинов Д.З., Бектуров А.Б. О характере взаимосвязи некоторых физико-химических свойств расплавов метафосфатов щелочных и щелочноземельных металлов с природой катиона. Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим. 1982. № 5. С. 1-5.
13. Разина З.П., Кузнецов-Фетисов Л.И. Исследование процесса поликонденсации монозамещенного ортофосфата аммония. Ж. прикл. химии. 1975. Т. 48, № 4. С. 875-877.
14. Лепилина Р.Г., Смирнова Н.М. Термограммы неорганических фосфатных соединений: Справочник. Л.: Наука, 1984.
15. Леонович А.А. Теория и практика изготовления огнезащищенных ДСП. Л., 1989.
16. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: справочник; Т. 5. Л., 1987.
17. Констант З.А., Диндуне А.П. Фосфаты двухвалентных металлов. Рига, 1987.