

# ПЛАЗМЕНО ПОДПОМОГНАТА ИМПРЕГНАЦИОННА ТЕХНОЛОГИЯ ЗА ОГНЕ-ЗАЩИТА НА ПОРЕСТИ МАТЕРИАЛИ

## PLASMA AIDED IMPREGNATION TECHNOLOGY FOR FLAME RETARDANCY OF POROUS MATERIALS

### ПЛАЗМЕННАЯ ИМПРЕГНАЦИЯ АНТИПИРЕНАМИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Assoc. Prof. Ph. D. Dineff P.

Faculty of Electrical engineering – Technical university of Sofia, Bulgaria

**Abstract:** *The fire performance of internal surfaces is regulated in most countries. Extensive use of porous products as surface linings necessitates therefore a high-quality fire retardant treatment and offer market potential for high fire performance wood, foamed polymeric and textile products. The currently available methods for improving the fire performance of porous materials require continuous development in order to maintain and expand their market share. New, innovative products and technologies might open whole new market areas. One of the new flame retardant technology with a considerable market potential could be a combination of a phosphorous fire retardant solution as surface impregnation liquid and a plasma surface pre-treatment by dielectric barrier air discharge at atmospheric pressure and room temperature. Such a technological product would be useful in practically any interior application where the possible contribution to fire spread of wood and textile must be taken into account.*

**Keywords:** SURFACE ENGINEERING, FLAME RETARDANT, FLAME RETARDENCY, SURFACE IMPREGNATION, PLASMA SURFACE MODIFICATION, PLASMA-AIDED OR ASSISTED IMPREGNATION, FLAME RETARDED WOOD

#### 1. Въведение

От векове дървото се използва в строителството - от една страна като конструктивен материал, а от друга като декоративен материал с висока естетична стойност. Дървото е в основата на изграждане на интериора на дома и обществените сгради, концертните зали, театралните и телевизионните студия, транспортните средства (влакове, кораби, самолети). Ако към дървото се прибавят и различните дървесните изделия (шперплат, плоскости от дървесни частици и влакна) и вътрешното обзавеждане (мебели, ламперия), целулозните продукти (хартия, картон, велпапе), текстилните изделия, както и разпенените порести пластмаси, то групата от порести материали, които имат отношение към изграждането на съвременния интериор става внушителна.

Наред с многото положителни качества, незащитеното дърво и останалите порести материали, изграждащи интериора, при определени условия способстват за развитието, разпространението и разрастването на пожара. Нарастващото присъствие на горими материали в нашия дом (килими, мокети, завеси, под, ламперия, мебели, книги, играчки) намалява времето, за което една типична стая в дома достига до началото на развития пожар (англ. *flashover*). Когато температурата в помещението достигне около 600 °C, тогава всички горими материали в стаята пламват спонтанно, и ако има достатъчно въздух превръщат стаята в огнен ад с температура надвишаваща 1 000 °C. През 1975 година времето за евакуиране (англ. *escape time*) е 17 минути, а сега то е твърде късо - само 3 минути. Дори при нормално действаща известяваща (за пожар) система няма осигурено достатъчно време за напускането на дома. Всяка година гражданите на Европа плащат ужасна цена в стотици и хиляди пожари, като 75 % от тях възникват в домовете, и много често през нощта. Като резултат, повече от 4 000 души загиват, а други 80 000 понасят жестоки изгаряния, [1].

Ето защо, от гледна точка на пожарната безопасност, въпросът за защита на горимите материали на интериора и в частност на дървото и целулозните материали става все по-актуален - материалите с подобрена реакция на огън стават все по-търсени, нещо повече налагат се като задължителни в интериора, както и технологиите за защита на горими материали.

Основни цели на огнезащитата се явяват: а) осигуряването на трудна запалимост на горимите материали от маломощни източници на огън (електрическа искра, цигара); в) намаляването на скоростта на разпространение на огъня, на отделената

топлина и на дим; с) ограничаването на разпространението на огъня при вече разгънат пожар. Защитеният материал не бива да се възпламенява (запалва) лесно в началния период от развитието на пожара, при неговото развитие и при условията на пълно развитие на пожара.

Относително лесно е да се подобри реакцията на огън (англ. *reaction-to-fire*) на дървесните продукти чрез използване на т. нар. забавители на горенето (англ. *flame retardant, FR*), които се внасят през повърхността на дървото чрез импрегнация и остават в порестата структура на дървесината и целулозните материали. Повечето от използваните забавители на горенето подобряват основно следните параметри на реакцията на огън на дървесината: запалването (англ. *ignitability*), отделянето на топлина (англ. *heat release*), разпространението на пламъчното горене (англ. *flame spreading*) и отделянето на дим (англ. *smoke production*). Все пак, забавителите на горене не могат да направят дървото и дървесните изделия негорими, но могат да подобрят неговите параметри на реакция на огън (като конструктивен материал) и да го преместят от клас D (с много съществен принос) в клас B (с твърде ограничен принос към развитието на пожара), [2].

Защитата на дървесните продукти чрез забавяне на горенето може да се категоризира по различен начин в зависимост от:

- механизма на подтискане на горенето;
- химичната природа на забавителя на горене;
- начина или технологията на внасяне на забавителя на горене в матрицата на изделието;
- изискванията на приложението и нормативите;
- избора на забавител на горене в зависимост от вида и свойствата на продукта и технологията на внасяне.

Една нова технология на огнезащита на дървесни продукти (чрез повърхностна импрегнация с водни разтвори на забавители на горенето) може да намери широко пазарно приложение благодарение на съчетаването на управлявана йонна активност на водните разтвори на съдържащи фосфор забавители на горенето (*PhFR*) с плазмено повърхностно активиране на дървесната повърхност преди импрегнацията с помощта на барьерен електрически разряд (*DBD*), който гори във въздух при атмосферно налягане и стайна температура.

Плазменото повърхностно активиране на повърхността на дървесината променя съществено нейната йонна активност (поляризираността нараства), което от своя страна изисква йонната активност на водния разтвор също така да бъде променена.

Това осигурява по-дълбокото, по-бързото и в по-голямо количество проникване на разтвора в дървесната матрица благодарение на повишената капилярна активност, [3].

В тази работа ще бъдат представени фактите и идеите, върху които се основава разработването на тази нова плазмено подпомогната повърхнинна технология за огнезащита на горими порести (дървесни) материали.

## 2. Защита на дърво и дървесни материали чрез съдържащи фосфор забавители на горенето

Дървесината на различните породи дърво се състои от целулоза (40÷50 %), хемицелулоза (15÷30 %), лигнин (16÷33 %), екстрахируеми вещества (смоли) и неорганични примеси. Първа започва термичната деструкция на хемицелулозата при 170÷260 °С, след това следва термичното разлагане на целулозата при 240÷350 °С и на лигнина при 280÷500 °С. Карбохидратните компоненти (хемицелулозата и целулозата) на дървесината са значително по-активни химически и деструктират термично при по-ниски температури, [4].

### Термична деструкция на дървесината – условия за пламъчно горене

Запалването и горенето на дървесината се основава върху термичната деструкция (пиролизата) на целулозата и на взаимодействието на продуктите от разлагане помежду им и с газовете от въздуха, главно с кислорода. Когато температурата стане достатъчно висока деструкцията започва, като се отделя допълнително количество топлина. Тази топлина, заедно с топлината от пламъчно горене, ускорява и поддържа продължаващия процес на пиролиза в дълбочина, фиг. 2.

В зависимост от условията на пиролиза (температура, достъп на кислород, влага, рН), термичното разлагане на целулозата може да протече по два възможни начина.

„Нормалното“ пламъчно горене на дървото се наблюдава при температура около 300 °С и започва с дехидратация, която формира смолист остатък (катран) и вода. В този случай, пиролизата произвежда много смола, съдържаща левоглюкозан, който се разлага термично леко до горими газове, поддържащи пламъчното горене, фиг. 1а.

Дървесните продукти нямат ясно формулирана температура на запалване. Запалването се проявява в температурен интервал, в който вероятността за запалване на отделяните горими газове става достатъчно голяма. Температурата на контролирано запалване на дървото е около 350 °С, докато спонтанното запалване изисква значително по-високи температури - около 600 °С. При термично разлагане хемицелулозата произвежда по-малко смола и повече горими газове от целулозата. При термичното разпадане на лигнина се отделят предимно ароматни съединения, [4].

Таблица 1. Химична природа на забавителите на горене, които променят характера на термичната деструкция

Съдържащи фосфор съединения	
$H_3PO_4$	фосфорна киселина
$(NH_4)_2 HPO_4$	(ди)амониев (хидроген) фосфат
$(NH_4) H_2PO_4$	(моно)амониев (дихидроген) фосфат
$N_x (P_2O_5)_y H_z$	амониев полифосфат
$NH_4 - O - (NH_4 PO_3)_n - NH_4$	поли (амониев полифосфат)
$\begin{matrix} NH \\   \\ NH_2CNH_2 \cdot H_2PO_4 \end{matrix}$	гуанидин фосфат
$\begin{matrix} O & NH \\    &   \\ NH_2CNHCNH_2 \cdot H_2PO_4 \end{matrix}$	гуанилуреа фосфат
$\begin{matrix} H_2N & & NH_2 \\   & &   \\ N & & N \\ / & & \backslash \\ N & & N \\   & &   \\ H_2N & & NH_2 \end{matrix} \cdot H_3PO_4$	меламин (моно)фосфат
$\begin{matrix} O \\    \\ RO-P-OR \\   \\ R \end{matrix}$	фосфонати

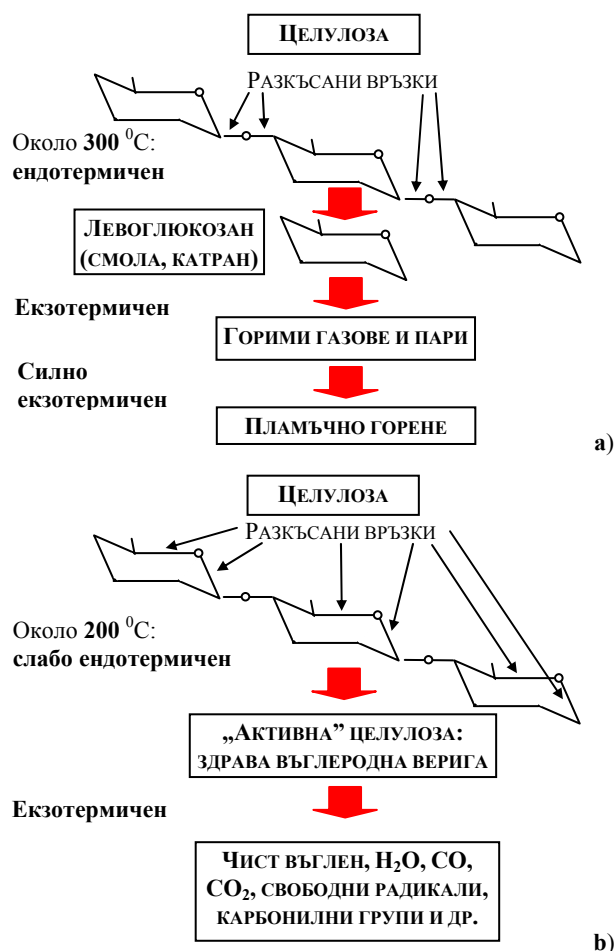
Термичното разлагане на целулозата, обаче, може да протече по начин, който произвежда чист въглен, като първо целуло-

зата се превръща в нестабилна (дехидратирана) или „активна“ целулоза, която след това се разлага основно до въглероден диоксид и вода, като въглеродният „скелет“ на целулозата е този, който образува чистия въглен, фиг. 2.

### Защо съдържащи фосфор забавители на горенето?

Най-общият и добре известен метод на защита на дърво и дървесни продукти чрез забавяне и подтискане на пламъчното горене се основава върху промяната на термичното разлагане на дървесината настъпваща при внасянето на фосфор, или на фосфор и азот, съдържащи забавители на горенето, табл. 1, така че отвън навътре върху повърхността на дървесината да се изгради плътен (барьерен) слой от чист въглен, фиг. 2.

Забавителите на горене влияят върху термичната деструкция (пиролизата) на целулозата като първо, взаимодействат с хидроксилните групи, свързани с шестте въглеродни атоми и създават двойни връзки, които стабилизират термично структурата на целулозата; второ, поддържат процеси на дехидратация и естерификация на целулозата, като забавителят на горене играе ролята на катализатор на тези реакции, а амониевите соли при разпадането си произвеждат фосфорна киселина; трето, подтискат процесите на деполимеризация и производството на смола и левоглюкозан.



Фиг. 1. Основни начини на термично разлагане на целулозната молекула при пиролиза на дървесина: а – разлагане на целулозата при нормално горене – отделяне на смола като остатък; б – разлагане на целулозната молекула с образуване на чист въглен.

Съдържащите фосфор забавители на горенето се използват практически в много разновидности, но съдържат основно червен фосфор, амониев полифосфат, меламин полифосфат, фосфонати, фосфинати и фосфатни естери, и като резултат изграждат плътна защитна „барьера“ от чист въглен в стъкловидно състояние. Процесът на овъгляване протича при постоянно отделяне на топлина, която заедно с топлината от горенето поддържа постоянното удебеляване на въгленовия слой.

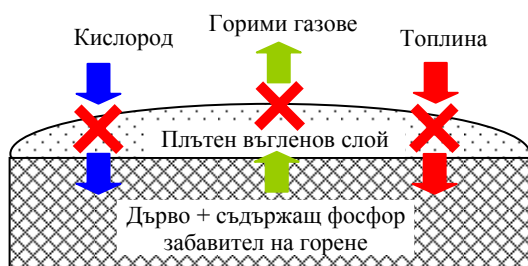
Фронтът на овъгляване, така както и фронтът на термична деструкция, се движи навътре, започвайки от повърхността, фиг. 2. Скоростта на овъгляване се явява съществен параметър, който характеризира устойчивостта на дървото да се съпротивлява на горенето. Определящи за скоростта на овъгляване са големината на топлинния поток, плътността на дървесината и съдържанието на влага. Скоростта на загуба на маса (определена чрез термогравиметричен анализ, TGA) също така се намира в добра корелация с плътността на дървесината, което позволява класифицирането на дървесината, mg/min: не толкова (трудно) горима –  $2,5 \div 3,0$ ; умерено горима –  $3,5 \div 3,8$ ; горима –  $3,5 \div 8,0$ ; и извънредно горима –  $8,0 \div 16,0$ .

Въгленовият слой играе ролята на защитна бариера, която не позволява на топлината и кислорода да проникнат отвън в зоната на термична деструкция, а на отделените при термично разлагане горими газове да достигнат зоната на пламъчно горене и да го подхранват, фиг. 3.



Фиг. 2. Фронт на термична деструкция – границата между зоната на термична деструкция и незасегнатата още дървесина и фронт на овъгляване – границата между произведения барьерен въгленов слой и зоната на термична деструкция.

Забавянето и ограничаването на горенето чрез подтискане на пламъчната форма на горене при използване на съдържащи фосфор и азот забавители на горенето се основава върху: а) термичното разлагане на целулозата с образуване на въглен; в) изграждането на плътен въгленов слой и защита на повърхността; с) преобразуването на летливите горими газове в негорими (вода, въглероден диоксид); d) подтискането на верижната реакция на горене.



Фиг. 3. Защитно действие на изолиращата въгленова бариера, която се формира интензивно под действието на съдържащия фосфор забавител на горенето в повърхностния слой.

### Защо повърхностно импрегниране?

Първото изискване към новосъздадената технология е използването на фосфорни и азотни съединения за създаването на съдържащи фосфор и азот забавители на горенето под формата на водни разтвори, предназначени за внасяне в дървесината чрез импрегниране. Използва се състав, който принадлежи към групата на съдържащите фосфор забавители на горенето, изграден основно върху химичното взаимодействие на фосфорна киселина, карбамид (уреа) и амонячна вода, [6].

Дървото е естествен продукт, което означава, че единственият начин забавителите на горене да бъдат внесени в неговия обем остава импрегнацията с помощта на водни разтвори на забавителите на горене, която е резултат от капилярната активност на порестата среда.

Разтворите се съставят основно върху съединения на фосфора, азота и бора, които са добре разтворими във вода. Комбинацията между тези химични съединения води до проява на синергизъм. Традиционно се работи с амониев фосфат, диамониев сулфат, боракс или борна киселина, и меламина фосфат. Търсят се нови съединения и комбинации за достигане на перманентност на защитното действие.

Импрегнацията на дървесината може да се осъществи по два различни начина: импрегнация под налягане (свърхналягане или подналягане) или дълбока импрегнация (в маса) и капилярна импрегнация или повърхностна импрегнация. Главната разлика между дълбоката и повърхностната импрегнация се състои в различната дълбочина на проникване на забавителите на горене. Максималната дълбочина на проникване при повърхностна импрегнация достига от 1 до 7 mm, а при импрегнацията под налягане – над 10÷12 mm, [5].

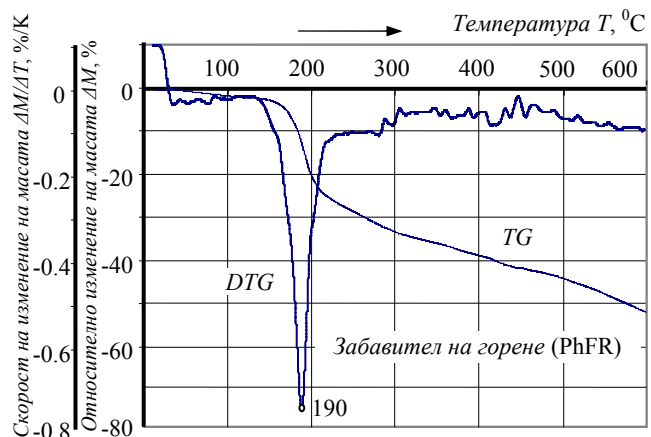
Тъй като запалването и горенето са повърхностни процеси, то повече от ясно е това, че повърхностното импрегниране може да защити горимия порест материал също така добре, както и дълбокото импрегниране, стига изградената въгленова бариера да бъде достатъчно дебела и плътна. От гледна точка на трайност на резултата от импрегнирането, дълбокото импрегниране е по-добрата реализация, но трябва да се държи сметка и за това, че дълбокото импрегниране влошава в значителна степен механичните свойства на дървесина. Още, при някои приложени импрегнирането под налягане остава крайно непрактично, скъпо или направо невъзможно – например, при сложни и пространствено изпълнени дървени конструкции. Точно в тези случаи, забавителите на горене могат да бъдат внесени единствено чрез повърхностно импрегниране.

Най-универсалният случай е внасянето на забавителите на горене чрез водни разтвори на място (при клиента) чрез разпращане под ниско или високо налягане, с помощта на четка или валик, или чрез разливане. Поглъщането на разтвора зависи от капилярната активност на дървесината и по-точно на повърхностния слой, а тя в общия случай зависи от йонната активност на повърхността и на разтвора. Известно е това, че плазменото повърхностно третиране при атмосферно налягане изменя (най-често увеличава) поляриността на дървесната повърхност, т.е. повърхността може да придобие ясно изразена йонна активност – анионна, катионна или амфотерна.

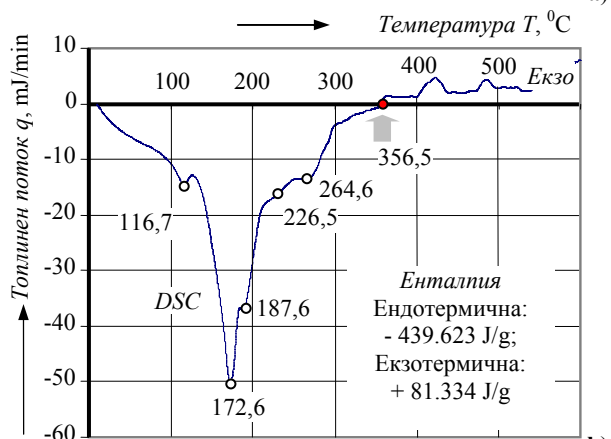
Всичко това, от своя страна, поставя нови изисквания към подготовката на дървесната повърхност и към състава и свойствата на импрегниращите разтвори, които определят спецификата на използваните технологии на повърхностно (капилярно) импрегниране, а именно:

- предварителното повърхностно химично активиране на дървесината - най-често тя е химически неактивна в резултат на термично (сушене) и/или механично обработване;
- промяната на йонната активност на повърхността на дървесината в резултат на повърхностно химично активиране, което определя нейната капилярна активност и способността да бъде импрегнирана ефективно;
- промяната на йонната и капилярната активност (и импрегниращата способност) на водния разтвор, съдържащ забавителя на горенето;
- внасянето в импрегниращия разтвор на вещества, които влияят съществено върху кристализационния процес в обема на дървесните пори – необходимо е да се получи дребнокристална структура, която да се впише в системата от капиляри без да създава големи вътрешни напрежения и разрушения;
- създаването на химични връзки между забавителя на горене и целулозните групи, за да може да се създаде перманентност на огнезащитата, тъй като при висока влажност и/или миене част от забавителя на горене може да бъде извлечен от

дървесната матрица – това може да наруши неговата ефективност.



a)



b)

Фиг. 3. DTA-TGA (а) DSC (б) термограми на използвания забавител на горене - PhFR, съдържащ фосфорни съединения.

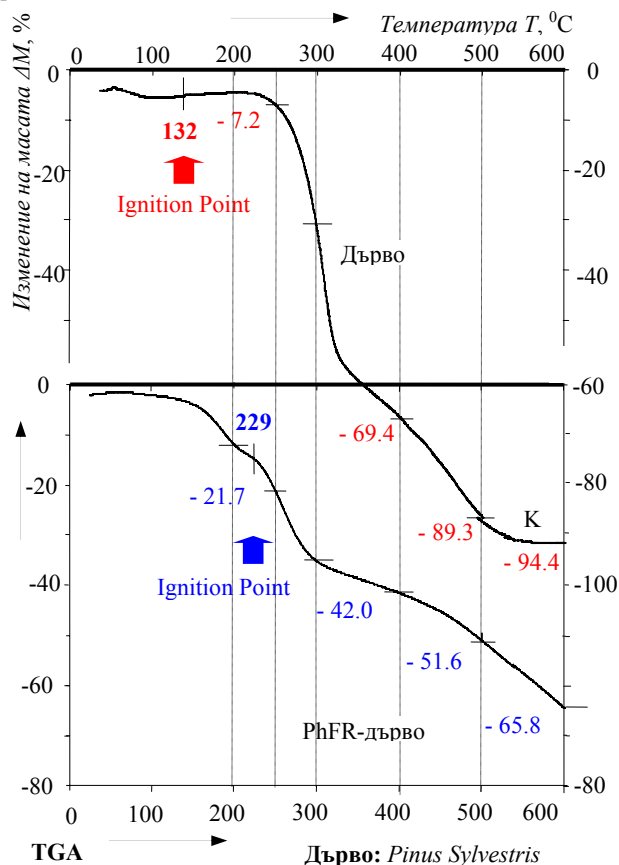
Крайна цел на повърхностната технология на импрегниране е създаването на повърхностен слой (покритие) с достатъчно голяма дебелина, съдържащ в достатъчно количество от забавителя на горене, така че още преди нагряване на повърхността на дървесината до температурата на запалване и пламъчно горене (260±350 °C) да бъде изградена плътна въгленова бариера върху цялата дървесната повърхност.

### 3. Експериментално изследване на механизма на забавяне на горенето. Резултати и дискусия.

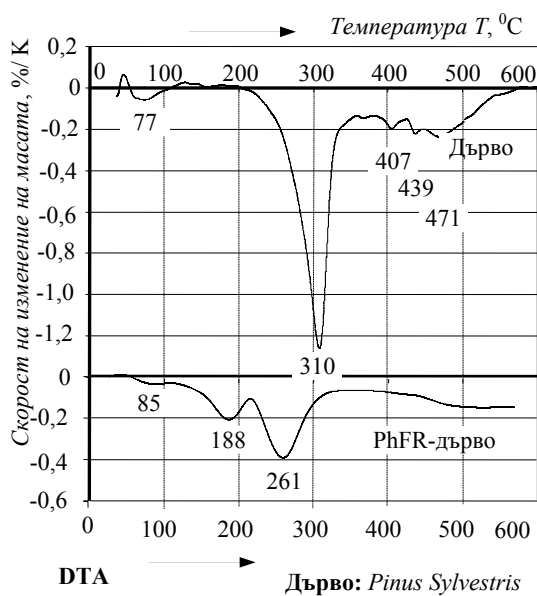
Технологията на плазмено-подпомогнатото импрегниране с водни разтвори на съдържащ фосфор забавител на горенето (ХСИ-96), произведен от фирма „Интериорпротект“ ЕООД (България), е изследвана подробно. Определена е степента на горимост на строителна (борова) дървесина по действащата сега методика рег. № ВЛМ-012-146/2001 (България) за приложение на DIN: 4102/1998 (отговарящ на EN ISO: 11925-2) – клас В1 – трудно горима, [7].

В тази работа се извършват експериментални изследвания върху механизма на забавяне на горенето чрез нов забавител на горенето (PhFR), изграден също така върху взаимодействието на фосфорна киселина, карбамид (уреа) и амонячна вода, [6], и внесен чрез плазмено-подпомогнатата импрегнация в борова дървесина (*Pinus Sylvestris*, България). Проведен е термичен анализ на сухия забавител на горене PhFR – термогравиметричен анализ (TGA), диференциално-термичен анализ (DTA) и диференциална сканираща термография (DSC), за да се определи диапазона на неговото термично разлагане. Това е областта от 150 до 210 °C, която съответства на най-голяма загуба на маса (повече от 20 %) и на най-голяма скорост на намаляване на масата (0,75 %/K), или на характерния максимум при 190 °C, фиг. 3а. Този процес се съпътства с най-голямо поглъщане на

топлина – топлинният поток се изменя от – 10 до – 50 mJ/min, фиг. 3б.



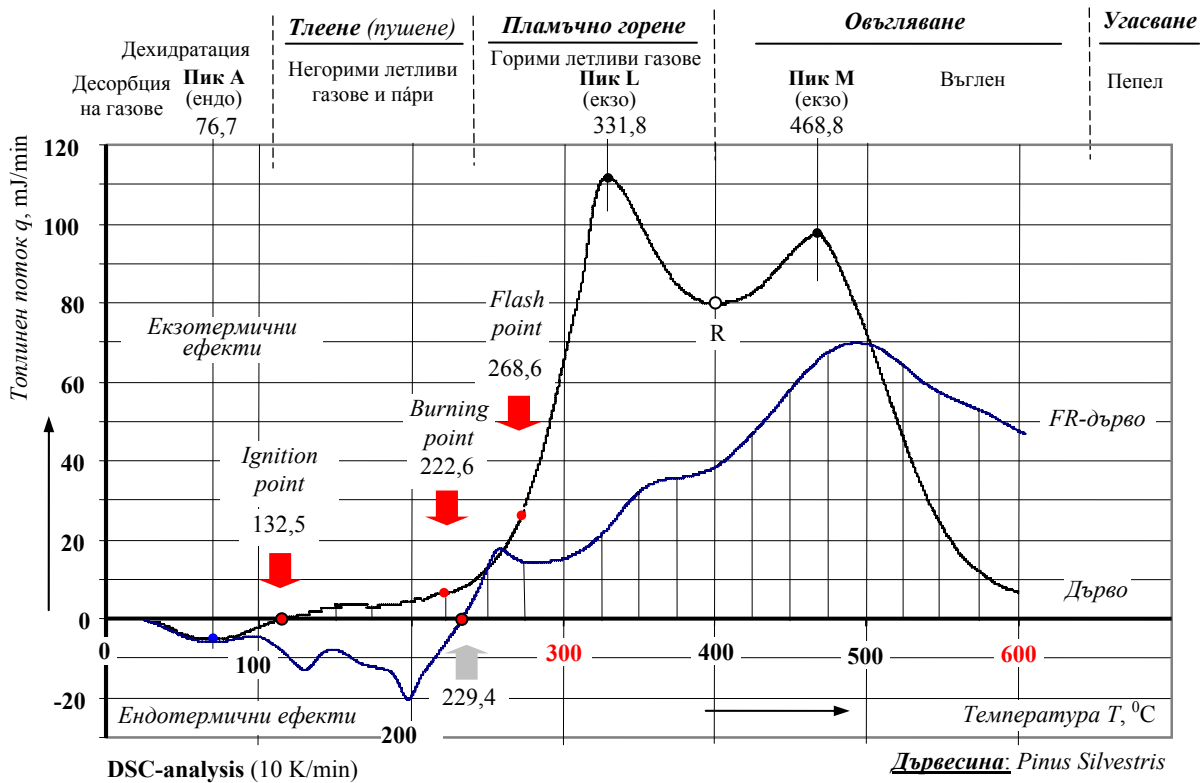
a)



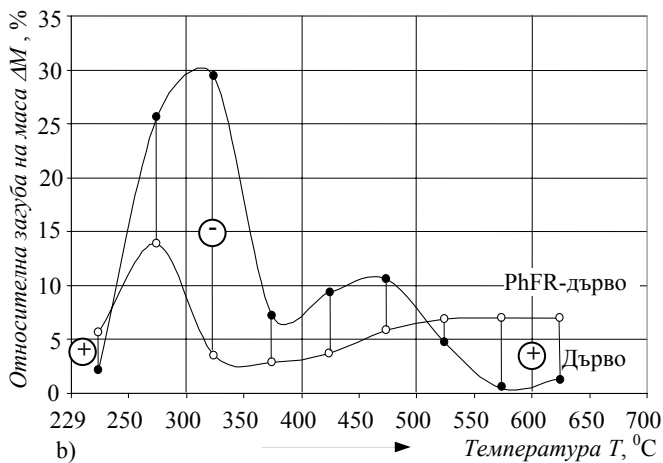
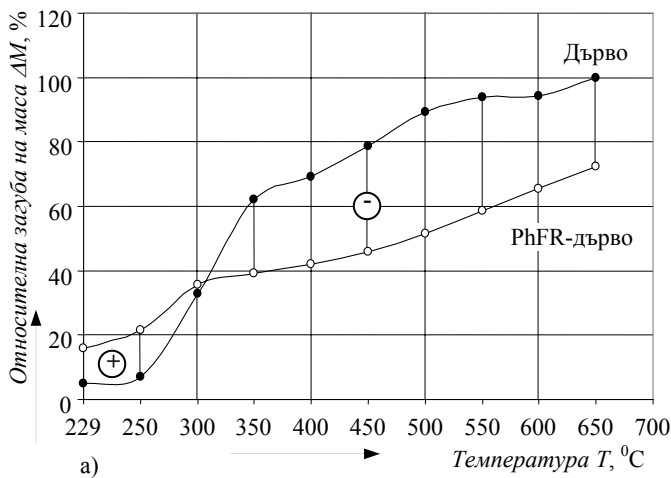
b)

Фиг. 4. DTA-TGA (а) DSC (б) термограми на контролна проба и на проба защитена чрез плазмено-подпомогнатата технология на импрегниране с PhFR.

Механизмът на забавяне на горенето е изследван чрез термичен анализ на две проби - контролна проба и проба, защитена с PhFR-разтвор, коригиран с 5 об. % анионен ПАВ, фиг. 8. Той е внесен чрез плазмено-подпомогнатата импрегнация, като предварителното плазмено-химично активиране е реализирано за 1 min при напрежение 15 kV (50 Hz) и атмосферно налягане. Експерименталните условия за всички термични изследвания – TG/DTG и DSC, извършени във въздушна среда върху апаратура на Perkin-Elmer, са следните - скорост на загряване 10 K/min при диапазон на загряване от стайна температура до 600 °C,

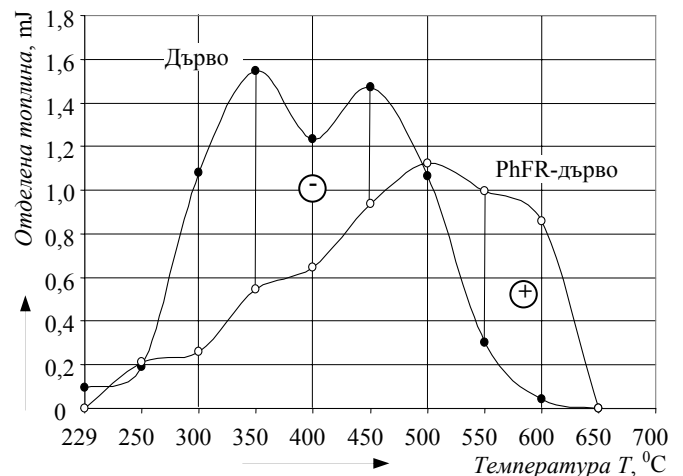


**Фиг. 5.** Сравнение на топлинните ефекти на поглъщане и отделяне на топлина - DSC термограми на естествено борово дърво (чам) и на защитено чрез плазмено-подпомогнато импрегниране борово дърво (15 kV; 50 Hz).



**Фиг. 6.** Интегрална (а) и диференциална (б) криви на изменение на относителната загуба на маса  $\Delta M$ .

масата на изследваните проби е 3.0 mg, термограмите се снимат най-малко два пъти.

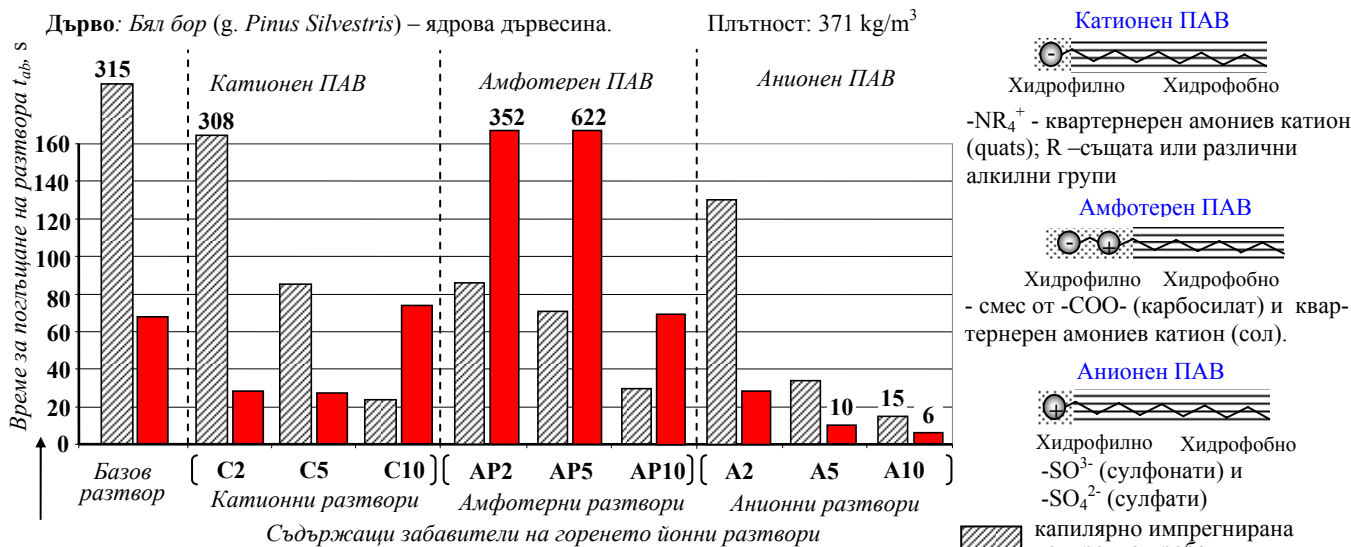


**Фиг. 7.** Сравнение на топлинните ефекти на изследваните проби след точката на запалване (IP, T > 229 °C) на защитената дървесна проба (PhFR-дърво).

Относителната загуба на маса  $\Delta M$  на защитената проба PhFR-дърво остава значително по-ниска (с около 30 %) след 300 °C, фиг. 6а. Отделената топлина също така съответства на подтиснато пламъчно горене, фиг. 7.

Максималната загуба на маса се регистрира около 280 °C,  $\Delta M$  (max)=14 % (т.е. преди 300 °C), докато при контролната проба това става при 315 °C,  $\Delta M$  (max)=30 % (след 300 °C, фиг. 6б).

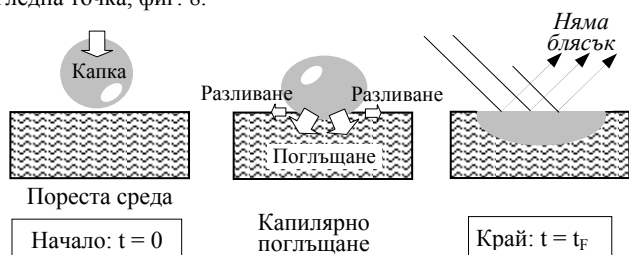
Естествена дървесина е изгоряла изцяло (100 %) при температура 650 °C, докато защитената е загубила само около 65 % от първоначалната си маса, фиг. 6а.



Фиг. 8. Изследване на капиларното поглъщане на различни йонни PhFR-разтвори след плазмено-химично активиране на повърхността (барьерен разряд, 15 kV, 50 Hz).

Коригирането на импрегниращия разтвор с анионно повърхностно активно вещество (ПАВ) се прави въз основа на използван вече капков тест на капиларно поглъщане, фиг. 9.

Използва се капка с постоянен обем – при обем на капката до 6 µl нейната сферичната форма се запазва. Процесът на поглъщане приключва при изчезване на блясъка върху умокрената дървесна повърхност. Стойности на времето на капиларно поглъщане под 10 s са напълно приемливи от практическа гледна точка, фиг. 8.



Фиг. 9. Капков капиларен тест за определяне на времето на разливане и капиларно поглъщане.

#### 4. Заключение

Експерименталните изследвания на технологията на плазмено-подпомогнато импрегниране на боровата дървесина (пореста среда), предприети за потвърждаване на механизма на действие на нов защитен разтвор, съдържащ фосфорни съединения като забавители на горенето, и за разкриване на съществените предимствата на използваната технология на защита, позволяват да бъдат направени следните основни изводи:

- новият защитен PhFR разтвор има поведение, характерно за фосфатните забавители на горене – температурният интервал на активиране на забавителя е от 150 до 225 °C – активирането протича в ендотермичен режим при загуба на маса повече от 20 % от началното тегло на забавителя на горене;
- формирането на защитен въгленов слой се осъществява в температурния интервал от 250 до 270 °C, т.е. значително преди характерната температура на контролирано запалване на дървесината – 300 °C (добрите забавители на горенето формират защитния въгленов слой под тази температура);
- характерният за изследваната боровата дървесина максимум, съответстващ на пламъчно горене (при 332 °C) отсъства при защитната проба – това се придружава със забавена загуба на маса и намалено количество на отделената топлина (или намален топлинен поток) на горене (екзотермичен процес);
- при температурата на спонтанно запалване на дървесината (600 °C) контролната проба е изгоряла почти до карай (94,4 %) като отделената топлина на практика подхранва разрастващия

се пожар, докато защитената проба е загубила само 65,8 % от първоначалната си маса – това илюстрира добре защитното действие на изследвания забавител на горене;

- защитният ефект се дължи на съвместното действие на използвания защитен разтвор, анионният ПАВ и предварителното плазмено-химично активиране (функционализиране) на дървесната повърхност, [7, 8];

- наблюдаваният механизъм на забавено горене в температурния интервал от 300 до 600 °C е характерен за разтворите съдържащи фосфати като забавители на горенето.

#### Благодарности

Тази работа е реализирана при изключителната финансова подкрепа на Националния фонд за научни изследвания към Министерството на образованието и науката чрез изследователски проект ВУ-Ф- 09/2005.

#### Литература

1. [www.cefic-efra.org](http://www.cefic-efra.org) – сайт на EFRA (European Flame Retardants Association);
2. Commission Decision of 8 February 2000 implementing Council Directive 89/106/EEC as regards the classification of the reaction to fire performance of construction products. Official Journal of the European Communities, No. L 50.23.2.2000;
3. Dineff, P., L. Kostova. Method for plasma-chemical surface modification. WO 2006 133524 (A2), Н 05 Н 1/24, 21.12.2006;
4. Кузнецов, Б. Каталитическая химия растительной биомассы. Соросовский образовательный журнал, № 12, 1996, стр. 47÷55;
5. Орлова, А., Е. Петрова. Анализ эффективности пропиловых составов для огнебиозащиты древесины, применяющихся в России. Пожаровзрывобезопасность, № 2, 2001, стр. 42÷45.
6. Костова, Л., Ц. Събчев, Т. Градев, Д. Савова. Състав за придаване на понижена горимост на текстилни материали. ВГ 1982.33508, С 08 К 5/49, 15.03.83.
7. Динев, П., Д. Господинова. Плазмено подпомогнати технологии на капиларно импрегниране за огнезащита на дърво. VIII. Международна конференция „Авангардни машиностроителни обработки” – „АМО 2008”, България, Кранево, 18÷20 Юни, 2008. Сборник с доклади. ДМТ-Продукт, 2008, стр. 367÷372.
8. Dineff, P., D. Gospodinova, L. Kostova, T. Vladkova, and C. Erfan. New attempt at plasma aided flame retardation in wood and cellulosic fibrous materials. XX-th Congress of The Society of Chemist and Technologist of Macedonia “BICONGRESS 2008”, Ohrid, Macedonia, 17÷20 September, 2008. Proceedings of papers, 2008, PPM-11-E.