

*А. А. Любимогов, Д. А. Хамзина, С. В. Борисов
М. А. Рогожкина, М. А. Ваниев, И. А. Новаков*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОСФАТАМИ МЕДИ И АММОНИЯ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: borisov.volgograd@yandex.ru

В статье приводятся сведения, отражающие влияние растворов меди (II) гидроксида ортофосфата в смеси $\text{H}_3\text{PO}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 10 : 1$ (масс.) на процесс горения полимеров на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и отвердителя триэтилентетрамина. Установлено, что при горении обозначенных объектов формируются карбонизированные фосфаты и (поли)оксонитриды фосфора. Медь при этом играет роль катализатора в процессах формирования коксового слоя, структура которого во многом определяется количеством газообразных продуктов.

Ключевые слова: эпоксидиановая смола, медь (II) гидроксид ортофосфат, гидрофосфат аммония, горение, коксовый остаток

© Любимогов А. А., Хамзина Д. А., Борисов С. В., Рогожкина М. А., Ваниев М. А., Новаков И. А., 2024.

* При выполнении работы использовано оборудование ЦКП «Физико-химические методы исследования» Волгоградского государственного технического университета.

Исследование выполнено за счет средств программы развития ВолгГТУ «Приоритет 2030», в рамках научного проекта № 17/634-24.

Введение

В результате проведенных ранее исследований разработаны полимеры на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, отвердителя триэтилентетрамина и модификатора, представляющего собой 1,5 % масс. раствор меди (II) гидроксид-ортофосфата в смеси H_3PO_4 с $(NH_4)_2HPO_4$ в массовом соотношении 10 : 1 [1; 2]. Получаемые эпоксидные полимеры характеризуются значениями модуля упругости и разрушающего напряжения при изгибе до 3,9 ГПа и 53,3 МПа соответственно и категорией стойкости к горению ПВ-0. Выбор обозначенных солей обусловлен высоким содержанием в них Р, N и Си. Медь оказывает непосредственное влияние на ингибирование радикальных процессов [3–5], что находит отражение в увеличении антипирюющего эффекта [6; 7]. Гидрофосфат аммония в составе полимерной матрицы при горении формирует вспененные структуры в предпламенной области конденсированной фазы благодаря синергетическому действию азота и фосфора [8]. Поскольку фосфаты аммония и меди способны растворяться в фосфорной кислоте, авторами предложено модифицировать эпоксидную смолу ЭД-20 полученными растворами. В этой связи целью данной работы стало исследование продуктов горения эпоксидных полимеров, модифицированных фосфатами меди и аммония.

Экспериментальная часть

Для исследований использовали эпоксидиановую смолу ЭД-20 (высший сорт, ООО «Полико Ритейл») и отвердитель триэтилентетрамин (ТЭТА, 97,2 % масс., Delamine BV). В качестве модификатора использовали растворы меди (II) гидроксида-ортофосфата (4:2:2) (98 % масс., АО «ВЕКТОН») и аммония двузамещен-

ного (97,2 % масс., ООО «Русхим.ру») в фосфорной кислоте (73 % масс., ООО «Русхим.ру»). Далее по тексту – модификатор. Количество последнего варьировалось от 0 до 8 % масс. Рецептуры исследуемых композиций представлены в табл. 1.

Таблица 1

Рецептуры исследуемых композиций, модифицированных фосфорной кислотой и фосфатами меди и аммония

Шифр рецептуры	ЭД-20, % масс.	ТЭТА, % масс.	Модификатор, % масс.
0	90,9	9,1	0,0
1	90,0	9,0	1,0
2	89,1	8,9	2,0
3	86,4	8,6	5,0
4	83,6	8,4	8,0

Композиции отверждали при температуре 20–23 °С в течение 24 ч с последующим термостатированием при 80 °С в течение 4 ч.

Кислородный индекс образцов эпоксидных полимеров определяли в соответствии ГОСТ 21793-76 на приборе «Oxigen Index Module».

Топологию поверхности, а также элементный состав коксового остатка исследовали с помощью двулучевого сканирующего электронного микроскопа «Versa 3D Dual Beam», снабженного системой энергодисперсионного анализа Oxford AZtecLive Expert с детектором «Ultim Max 65». Элементный анализ осуществляли в режиме маппинга.

Обсуждение результатов

Результаты определения кислородного индекса (КИ) отражают данные, представленные в табл. 2 и на рис. 1.

Таблица 2

Значения кислородного индекса в зависимости от содержания фосфора, меди, азота и количества модификатора в эпоксидных полимерах*

Шифр рецептуры	Модификатор, % масс.	Содержание (теор.) Р, % масс.	Содержание (теор.) Си, 10 ³ % масс.	Содержание (теор.) N, % масс.	Кислородный индекс, % об.
0	0	0	0	3,49	Менее 21
1	1,0	0,28	7,2	3,45	22,1
2	2,0	0,55	14,2	3,42	22,4
3	5,0	1,33	34,7	3,31	24,7
4	8,0	2,08	54,1	3,21	25,1

* - соотношение ЭД-20:ТЭТА = 10:1 масс. ч.

Из данных табл. 2 можно видеть, что в целом исследуемые материалы характеризуются удовлетворительной стойкостью к горению. При максимальном содержании модификатора 8 % масс. КИ достигает 25,1 % об. при этом со-

держание фосфора не превышает 2,08 % масс. Подобный результат достигнут в работе [9], авторами которой в качестве антипиренов использованы дисперсные компоненты.

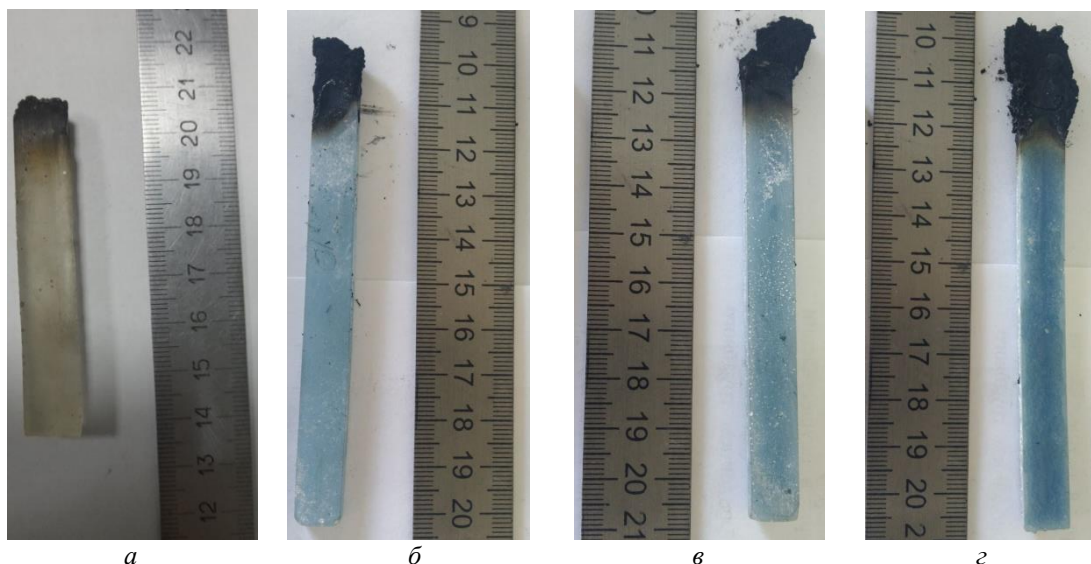


Рис. 1. Фото образцов эпоксидных полимеров после испытаний на определение кислородного индекса: Содержание модификатора, % масс.: 0 (а), 2 (б), 5 (в) и 8,0 (з). Соотношение ЭД-20:ТЭТА = 10:1 масс. ч.

Из фотографий на рис. 1 видно, что с повышением содержания модификатора количество коксового остатка в результате пиролитического теста увеличивается. Это свидетельствует о том, что благодаря введению 1,5 % масс. раствора $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ в смеси $\text{H}_3\text{PO}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, взятого в массовом соотношении 10 : 1, в эпоксидном полимере подвергается карбонизации большее количество макромолекулярных фрагментов.

В развитие исследований для более детального изучения структуры и элементного состава коксового остатка методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были проанализированы образцы после определения кислородного индекса (рис. 2).

Данные рис. 2 позволяют в целом проследить особенности деструктивных процессов, развивающихся при горении. На микрофотографиях хорошо различимы предпламенная область и зона пиролиза, однако четкая граница раздела между ними отсутствует. Ширина предпламенной области с увеличением содержания модификатора в образцах снижается, а ширина зоны пиролиза, наоборот, увеличивается. По всей видимости, это свидетельствует о том, что с ростом массовой доли модификатора в образцах увеличивается термостойкость полимерной матрицы и продуктов ее термоллиза. Более детально морфологию поверхностей отражают данные, представленные на рис. 3 и 4.

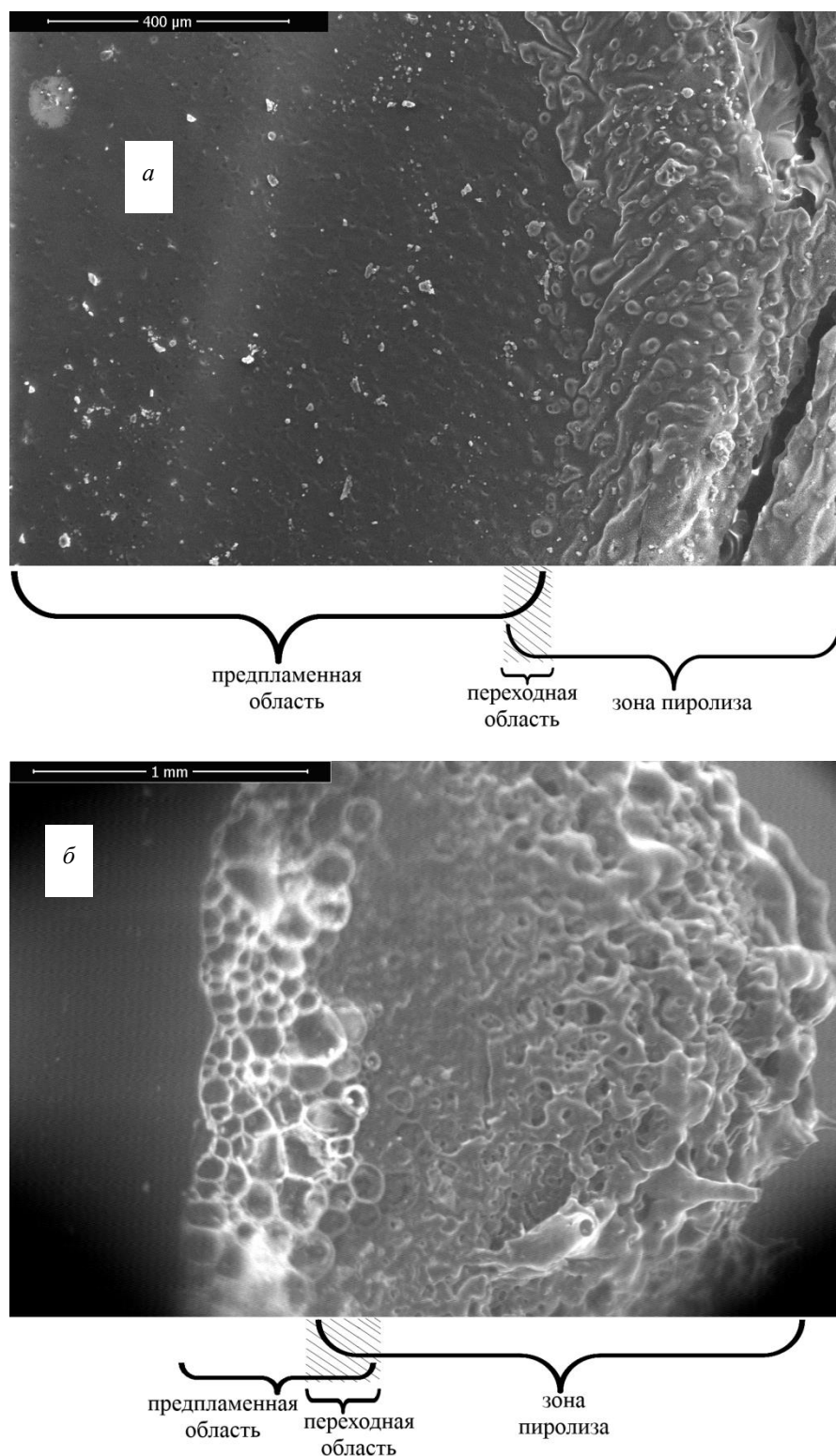


Рис. 2 . Микрофотографии СЭМ-образцов полимеров после горения в условиях определения кислородного индекса; содержание модификатора, % масс.: 5 (а), 8 (б); соотношение ЭД-20:ГЭТА = 10:1 масс. ч.

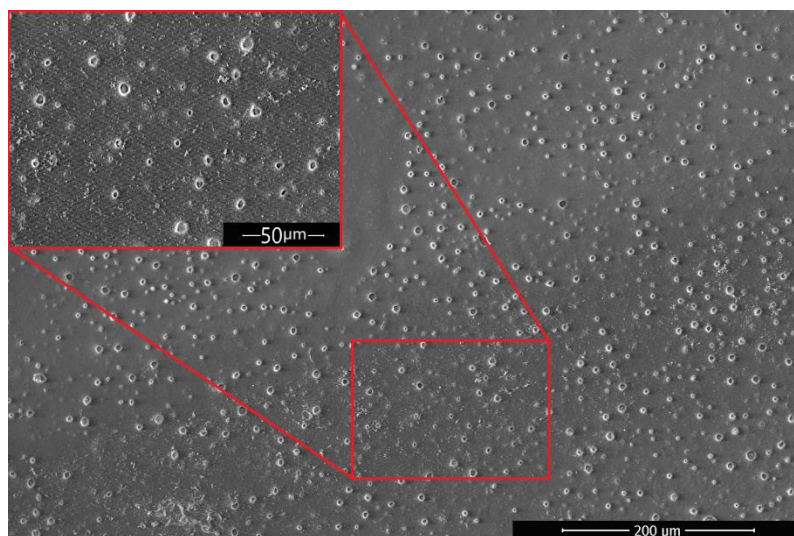
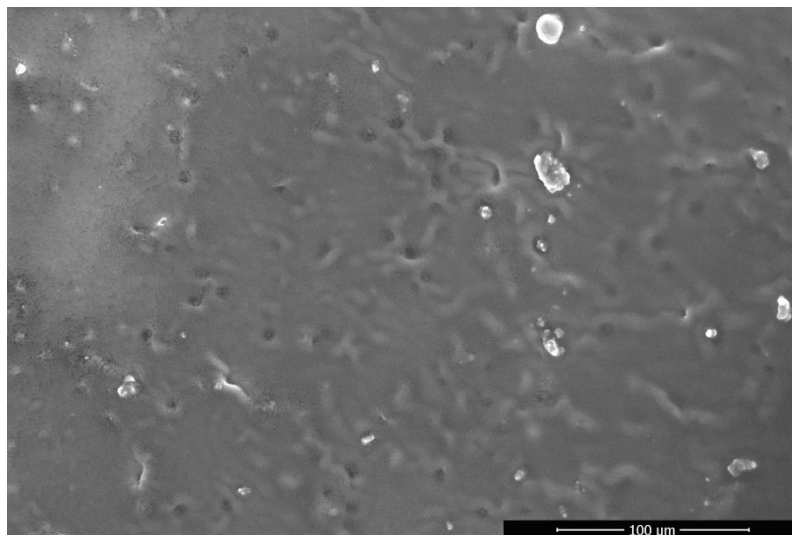
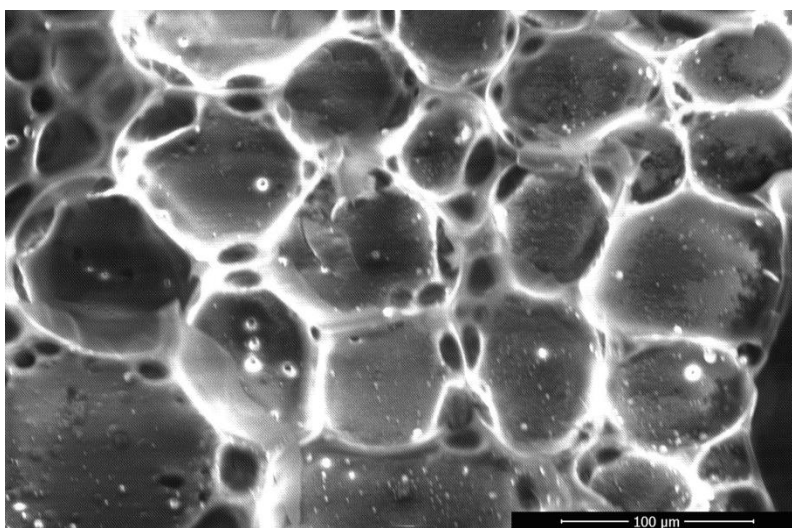
*a**б**в*

Рис. 3. Микрофотографии СЭМ предпламенной области образцов полимеров после горения в условиях определения кислородного индекса:
содержание модификатора, % масс.: 2 (*a*), 5 (*б*), 8 (*в*);
соотношение ЭД-20:ТЭТА = 10:1 масс. ч.

В предпламенной области образца, содержащего 2 % масс. модификатора (см. рис. 3, *а*), фиксируется большое количество пузырьков, сформировавшихся в результате выделения летучих продуктов. При увеличении содержания вводимого модификатора в предпламенной области образцов можно видеть снижение количества пор, при этом их размер растет, не приводя к образованию трещин. Кроме того, на фотографиях (рис. 2, *б* и *в*) наблюдаются признаки формирования большого количества жидких продуктов, которые при содержании модификатора 8 % масс. вспенивались, вероятно, за счет более интенсивного выделения газобразных продуктов пиролиза, в частности аммиака. Это обстоятельство снижает теплоперенос и способствует сокращению ширины предпламенной области.

При горении фосфор-азот-содержащих композиций могут образовываться керамоподобные, достаточно термостойкие (поли)оксонитриды фосфора, описанные, например, в статье [10]. Вероятно, подобные соединения формируются и в случае горения исследуемых авторами полимеров. Наличие азота и фосфора в объекте исследования предопределяет возможность существования синергетических эффектов при термо- и огневом воздействии. При этом медь играет роль стабилизаторов реакционноспособных азотсодержащих интермедиатов за счет комплексообразования с NR_x лигандами, что в целом оказывает каталитическое влияние на процесс коксообразования, при котором формируется защитный угольный слой, содержащий сшитые соединения органических фосфатов и солей $Cu(II)$ [11].

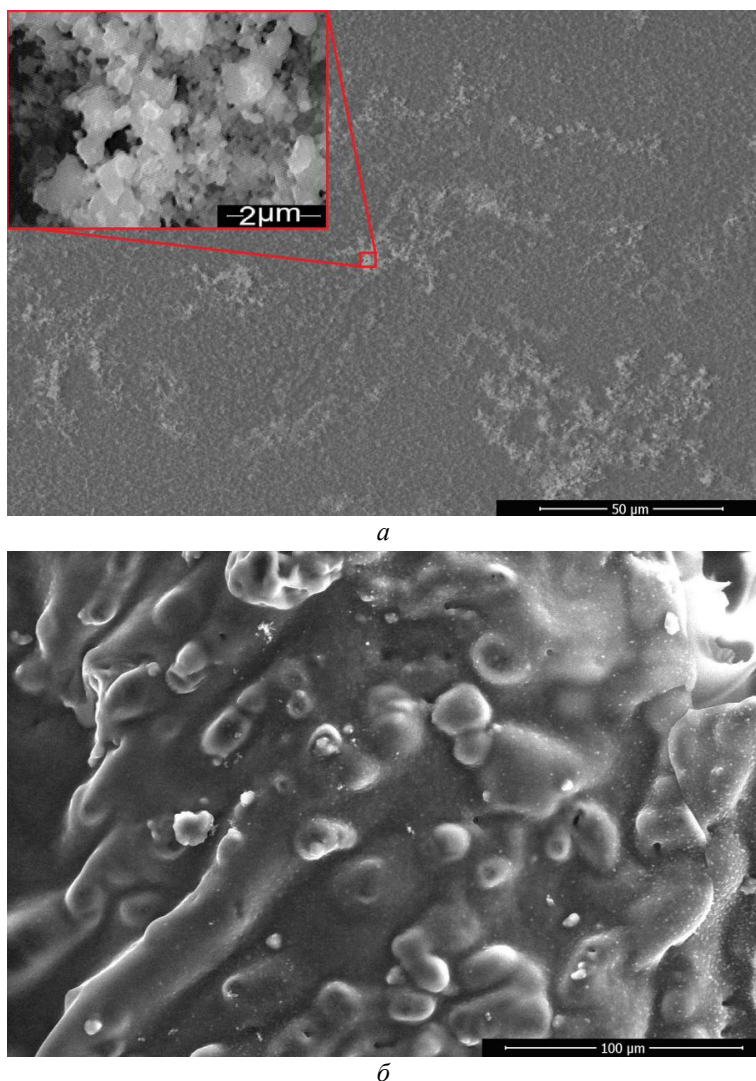
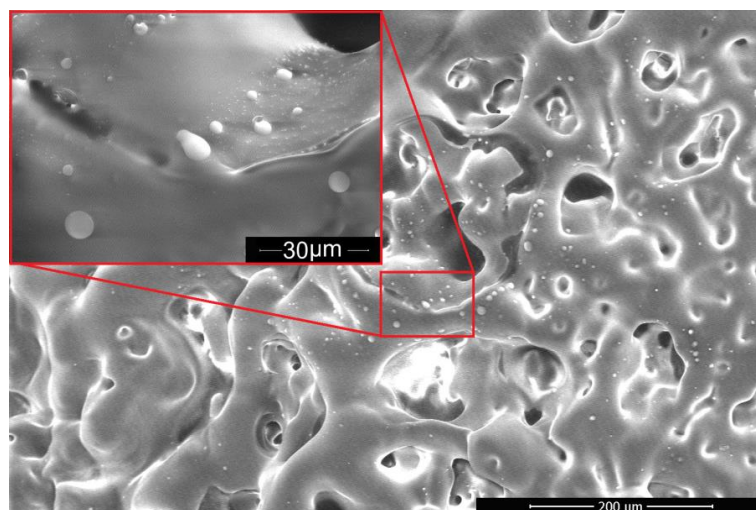


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ области пиролиза образцов полимеров после горения в условиях определения кислородного индекса: содержание модификатора, % масс.: 2 (*а*), 5 (*б*), 8 (*в*); соотношение ЭД-20:ТЭТА = 10:1 масс. ч. (см. также с. 150)



в

Рис. 4. Окончание

Вместе с тем структура коксовых остатков (плотность, пористость, геометрия поверхности) во многом определяется количеством газообразных продуктов. В частности, коксовый остаток, полученный в результате горения образца полимера, содержащего 2,0 % масс. модификатора (см. рис. 4, а) является достаточно рыхлым, не плотным. Вероятнее всего, он формируется путем спекания и послойного наплавления конденсированных продуктов термолитиза при параллельном выделении газообразных веществ, которое не приводит к вспучиванию.

Горение образца полимера, содержащего 5,0 % масс. модификатора (см. рис. 4, б), сопровождается большим выделением газообразных веществ. В свою очередь, можно предположить, что это приводит к перемешиванию вязких конденсированных продуктов и более

существенному увеличению общего объема коксового слоя со структурой в виде закрытых и несквозных пор.

Морфология зоны пиролиза образца, содержащего 8,0 % масс. модификатора (см. рис. 4, в), отличается и представляет собой систему сквозных пор, по периметру которых локализованы пузырьки. Вероятнее всего, при формировании этого участка, как и в случае поверхности предпламенной области, определяющим являлось более интенсивное выделение газообразных продуктов пиролиза. В целом структура коксового слоя может ограничивать как массоперенос, так и теплопроводность, значительно подавляя горение [12–14].

Был произведен элементный энергодисперсионный анализ поверхностей предпламенной области и зоны пиролиза. Данные сведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты энергодисперсионного анализа поверхности образцов* полимеров после горения в условиях определения кислородного индекса

Шифр рецептуры	Содержание 1,5 % масс раствора $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ в смеси $\text{H}_3\text{PO}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 10 : 1$ (масс.), % масс.	Содержание элементов в предпламенной области, % масс.					Содержание элементов в зоне пиролиза, % масс.				
		Cu	P	N	C	O	Cu	P	N	C	O
1	2,0	0	0,3	6	79,9	13,7	0	0,8	2,1	84,6	12,5
2	5,0	0,1	1,6	5,7	75,5	17,1	0,2	4,5	5,2	73,9	16,2
3	8,0	0,1	5,4	4,4	70,2	19,8	0,3	4,8	3,9	73,1	17,9

* – Образцы на основе ЭД-20:ТЭТА = 10:1 масс. ч.

Проведение элементного анализа в режиме маппинга позволило установить, что все элементы, представленные в табл. 3, достаточно

равномерно распределены по поверхности образца. Каких-либо локализаций, существенно отличающихся по элементному составу частиц

или включений, не выявлено. Из данных таблицы следует, что в результате огневого воздействия в коксовом остатке фиксируется различное содержание атомов фосфора, которое ожидаемо растет с увеличением массовой доли модификатора в рецептуре полимеров. Содержание меди крайне невысокое, едва уловимое в условиях энергодисперсионного анализа и находится в пределах ошибки (согласно ГОСТ Р ИСО 22309—2015). При сопоставлении результатов элементных анализов зон пиролиза можно видеть, что больше всего азота фиксируется в образце, содержащем 5,0 % масс. модификатора. Вероятно, именно в этом случае преобладает синергетический антипиреющий эффект, приводящий к формированию (поли)ок-сонитридов фосфора, упомянутых выше. Вместе с тем достаточно высокое содержание углерода (70 % масс. и выше) свидетельствует об активном протекании процессов карбонизации. Таким образом, основными продуктами пиролиза исследуемых материалов являются карбонизированные фосфаты.

Следует также отметить, что используемый в составе модификатора гидрофосфат аммония не характеризуется высокой термостойкостью и в интервале температур 140–250 °C распадается с выделением аммиака, воды, ряда фосфорных кислот и полифосфатов аммония [15; 16]. Большинство этих соединений, как и используемая ортофосфорная кислота, в условиях пиролиза высоко летучи [17]. Следовательно, с определенной долей вероятности можно утверждать, что используемый модификатор после совмещения с эпоксидиановой смолой ЭД-20 и триэтилентетраминном участвует в процессах отверждения, что приводит к наличию химических связей компонентов модификатора со структурой получаемого эпоксидного полимера. Данное обстоятельство в совокупности способствует карбонизации материала при пиролизе.

Заключение

Таким образом, разработанные полимеры на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, отвердителя триэтилентетрамина и модификаторов в виде 1,5 % масс. растворов меди (II) гидроксида ортофосфата (4:2:2) в смеси H_3PO_4 : $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 10 : 1$ (масс.) характеризуются значениями кислородного индекса до 25,1 % об. при содержании фосфора, не превышающего 2,1 % масс. Конденсированными продуктами пиролиза, вероятнее всего, являются карбонизированные фосфаты и (поли)оксонитриды

фосфора. При этом медь катализирует коксообразование. Плотность, пористость и геометрия поверхности зоны пиролиза во многом определяется количеством газообразных продуктов, которое растет с увеличением содержания модификатора, приводя к общему увеличению объема коксового остатка.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Полимеры пониженной горючести на основе эпоксидных олигомеров и растворов фосфатов меди в фосфорной кислоте / С. В. Борисов, Д. А. Шаповалова, А. А. Любимогов, М. А. Ваниев, И. А. Новаков // Олигомеры-2024 : сборник трудов XX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (г. Самара, 9-14 сентября 2024 г.) : тез. докл. Т. 2 / [отв. ред. М. П. Березин] ; ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Самарский нац. исслед. университет им. акад. С.П. Королева. – Москва ; Самара ; Черноголовка, 2024. – С. 68.
2. Любимогов, А. А. Модификация эпоксидных олигомеров фосфатами меди для придания пониженной горючести / А. А. Любимогов, С. В. Борисов, М. А. Ваниев // Полимерные материалы пониженной горючести: сб. материалов XI Междунар. конф. (г. Волгоград, 19–22 сентября 2023 г.) / отв. ред.: М. А. Ваниев, А. Б. Сивенков ; редкол.: А. А. Берлин, И. А. Новаков, С. М. Алдошин [и др.] ; Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, ФГБОУ ВО «Волгоградский гос. технический университет», Академия гос. противопожарной службы МЧС России [и др.]. – Волгоград, 2023. – С. 50–52.
3. Maestre, P., Lambs, L., Thouvenot, J.-P., & Berthon, G. (1992). Copper-Ligand Interactions and Physiological Free Radical Processes. pH-Dependent Influence of Cu^{2+} Ions on Fe^{2+} -Driven OH-Generation. Free Radical Research Communications, 15(6), 305–317.
4. Nakajima, A., & Ueda, Y. (2007). Relationship between copper biosorption and microbial inhibition of hydroxyl radical formation in a copper(II)–hydrogen peroxide system. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 24(8), 1253–1257.
5. Salasinska, K., Celiński, M., Mizera, K., Kozikowski, P., Leszczyński, M. K., & Gajek, A. Synergistic effect between histidine phosphate complex and hazelnut shell for flammability reduction of low-smoke emission epoxy resin. Polymer Degradation and Stability, 2020, 109292.
6. Movahedifar, Vahabi, Saeb, & Thomas. Flame Retardant Epoxy Composites on the Road of Innovation: An Analysis with Flame Retardancy Index for Future Development. Molecules 2019, 24(21), 3964.
7. Mulan, C., Xiaowei M., Wei C., Xuan W., Daolin Y., Jianchao X., Yuan H., Weiyi X. Covalent organic framework with Cu-containing compounds for enhancing flame retardancy and smoke suppression effects on epoxy resin, 2022. Vol. 156.
8. Богданова, В. В. Механизм огнезадерживающего действия азот- и фосфорсодержащих антипиренов в полимерах различных классов / В. В. Богданова, О. И. Кобец, О. Н. Буряя // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. – 2023. – № 1. – С. 3–19. – DOI 10.33581/2520-257X-2023-1-3-19. – EDN GCPLNJ.
9. Chen, M.-J., Lin, Y.-C., Wang, X.-N., Zhong, L., Li, Q.-L., & Liu, Z.-G. Influence of Cuprous Oxide on Enhancing

the Flame Retardancy and Smoke Suppression of Epoxy Resins Containing Microencapsulated Ammonium Polyphosphate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(51), 12705–12713.

10. Lu Y., Feng J., Yi D. et al. Strong synergistic effects between P/N-containing supramolecular microplates and aluminum diethylphosphinate for fire-retardant PA6. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2024. V. 176. 107834. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107834>

11. Cu(0) and Cu(II) decorated graphene hybrid on improving fireproof efficiency of intumescent flame-retardant epoxy resins / T.P. Ye, [et al.] // *Composites Part B*. – 2019. – 107189

12. Xie, W. et al. Flame retardancy of a novel high transparent poly (methyl methacrylate) modified with phosphorus-containing compound // *Reactive and Functional Polymers*. – 2020. – T. 153. – C. 104631.

13. Ray, S. S., Kuruma M. Halogen-free flame-retardant polymers // *Springer Series in Materials Science*. – 2020. – T. 294. – C. 69.

14. Dai, K., Song L., Hu Y. Study of the flame retardancy and thermal properties of unsaturated polyester resin via incorporation of a reactive cyclic phosphorus-containing monomer // *High Performance Polymers*. – 2013. – T. 25. – №. 8. – C. 938-946.

15. Pardo, A., Romero J., Ortiz E. High-temperature behaviour of ammonium dihydrogen phosphate // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2017. – T. 935. – №. 1. – C. 012050

16. Maciejewski, M., Rudnicki R. Correlation between isothermal and rising temperature experiments. Thermal decomposition of diammonium hydrophosphate // *Thermochimica acta*. – 1987. – T. 113. – C. 305–320.

17. Ипатьев, А. В. Дымообразующая способность веществ и материалов (физико-химические процессы, методы исследований, способы управления) / А. В. Ипатьев, В. Н. Яглов; Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований. – Минск : 2002. – 72 с.

REFERENCES

1. Polimery ponizhennoy goryuchesti na osnove epoksidnykh oligomerov i rastvorov fosfatov medi v fosfornoy kislyote / S.V. Borisov. D.A. Shapovalova. A.A. Lyubibogov. M.A. Vaniyev. I.A. Novakov // *Oligomery-2024 : sbornik trudov XX Mezhdunarodnoy konferentsii po khimii i fizikokhimii oligomerov* (g. Samara. 9-14 sentyabrya 2024 g.) : tez. dokl. T. 2 / [otv. red. M. P. Berezin] ; FITs khimicheskoy fiziki im. N.N. Semenova RAN. FITs problem khimicheskoy fiziki i meditsinskoy khimii RAN. Samarskiy nats. issled. universitet im. akad. S.P. Koroleva. - Moskva ; Samara ; Chernogolovka. 2024. - C. 68.

2. Lyubibogov, A. A. Modifikatsiya epoksidnykh oligomerov fosfatami medi dlya pridaniya ponizhennoy goryuchesti / A.A. Lyubibogov. S.V. Borisov. M.A. Vaniyev // *Polimernyye materialy ponizhennoy goryuchesti : sb. materialov XI Mezhdunar. konf. (g. Volgograd. 19-22 sentyabrya 2023 g.)* / otv. red.: M. A. Vaniyev. A. B. Sivenkov ; redkol.: A. A. Berlin. I. A. Novakov. S. M. Aldoshin [i dr.] ; Federalnyy issledovatel'skiy tsentr khimicheskoy fiziki im. N. N. Semenova RAN. FGBOU VO «Volgogradskiy gos. tekhnicheskii universitet». Akademiya gos. protivopozharnoy sluzhby MChS Rossii [i dr.]. - Volgograd. 2023. - C. 50-52.

3. Maestre, P., Lambs, L., Thouvenot, J.-P., & Berthon, G. (1992). Copper-Ligand Interactions and Physiological Free Radical Processes. pH-Dependent Influence of Cu²⁺ Ions on

Fe²⁺-Driven OH-Generation. *Free Radical Research Communications*, 15(6), 305–317.

4. Nakajima, A., & Ueda, Y. (2007). Relationship between copper biosorption and microbial inhibition of hydroxyl radical formation in a copper(II)–hydrogen peroxide system. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 24(8), 1253–1257.

5. Salasinska, K., Celiński, M., Mizera, K., Kozikowski, P., Leszczyński, M. K., & Gajek, A. Synergistic effect between histidine phosphate complex and hazelnut shell for flammability reduction of low-smoke emission epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 109292.

6. Movahedifar, Vahabi, Saeb, & Thomas. Flame Retardant Epoxy Composites on the Road of Innovation: An Analysis with Flame Retardancy Index for Future Development. *Molecules* 2019. 24(21), 3964.

7. Mulan, C., Xiaowei M., Wei C., Xuan W., Daolin Y., Jianchao X., Yuan H., Weiye X. Covalent organic framework with Cu-containing compounds for enhancing flame retardancy and smoke suppression effects on epoxy resin, 2022. Vol. 156.

8. Bogdanova, V. V. Mekhanizm ognenezaderzhivayushchego deystviya azot- i fosforsoderzhashchikh antipirenov v polimerakh razlichnykh klassov / V. V. Bogdanova. O. I. Ko-bets. O. N. Buraya // *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya*. – 2023. – № 1. – S. 3-19. – DOI 10.33581/2520-257X-2023-1-3-19. – EDN GCPLNJ.

9. Chen, M.-J., Lin, Y.-C., Wang, X.-N., Zhong, L., Li, Q.-L., & Liu, Z.-G. Influence of Cuprous Oxide on Enhancing the Flame Retardancy and Smoke Suppression of Epoxy Resins Containing Microencapsulated Ammonium Polyphosphate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(51), 12705–12713.

10. Lu, Y., Feng J., Yi D. et al. Strong synergistic effects between P/N-containing supramolecular microplates and aluminum diethylphosphinate for fire-retardant PA6. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2024. V. 176. 107834. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107834>

11. Cu(0) and Cu(II) decorated graphene hybrid on improving fireproof efficiency of intumescent flame-retardant epoxy resins / T.P. Ye, [et al.] // *Composites Part B* - 2019-107189

12. Xie, W. et al. Flame retardancy of a novel high transparent poly (methyl methacrylate) modified with phosphorus-containing compound // *Reactive and Functional Polymers*. – 2020. – T. 153. – C. 104631.

13. Ray, S. S., Kuruma M. Halogen-free flame-retardant polymers // *Springer Series in Materials Science*. – 2020. – T. 294. – C. 69.

14. Dai, K., Song L., Hu Y. Study of the flame retardancy and thermal properties of unsaturated polyester resin via incorporation of a reactive cyclic phosphorus-containing monomer // *High Performance Polymers*. – 2013. – T. 25. – №. 8. – C. 938-946.

15. Pardo, A., Romero J., Ortiz E. High-temperature behaviour of ammonium dihydrogen phosphate // *Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2017. – T. 935. – №. 1. – C. 012050

16. Maciejewski, M., Rudnicki R. Correlation between isothermal and rising temperature experiments. Thermal decomposition of diammonium hydrophosphate // *Thermochimica acta*. – 1987. – T. 113. – C. 305-320.

17. Ipatyev, A. V. Dymoobrazuyushchaya sposobnost veshchestv i materialov (fiziko-khimicheskiye protsessy. metody issledovaniy. sposoby upravleniya) / A. V. Ipatyev. V. N. Yaglov; Belorusskiy respublikanskiy fond fundamentalnykh issledovaniy. – Minsk : 2002. – 72 s.

*A. A. Lyubibogov, D. A. Khamzina, S. V. Borisov
M. A. Rogozhkina, M. A. Vaniev, I. A. Novakov*

**RESEARCH OF COMBUSTION PRODUCTS OF EPOXY POLYMERS
MODIFIED WITH COPPER AND AMMONIUM PHOSPHATES**

Volgograd State Technical University

Abstract. The paper presents the data reflecting the influence of copper (II) solutions of orthophosphate hydroxide in the mixture H_3PO_4 : $(NH_4)_2HPO_4 = 10 : 1$ (wt.) on the combustion process of polymers based on epoxydian resin ED-20 and hardener triethylenetetramine. It was found that during the combustion of the designated objects carbonized phosphates and (poly)oxonitrides of phosphorus are formed. Copper plays the role of a catalyst in the processes of coke layer formation, the structure of which is largely determined by the amount of gaseous products.

Keywords: epoxidian resin, copper (II) hydroxide orthophosphate, ammonium hydrophosphate, combustion, coke residue