

УДК: 678.7

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-90-98

Научная статья

Original article

*С. В. Борисов, А. А. Любимогов, Д. А. Хамзина, Т. М. Горбатенко
В. Ю. Проселков, М. А. Ваниев, И. А. Новаков*

**РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ
НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
РАСТВОРАМИ ФОСФАТОВ АЛЮМИНИЯ В ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ**

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

✉ Сергей Владимирович Борисов, borisov.volgograd@yandex.ru

Аннотация. Исследовано влияние растворов фосфатов алюминия в фосфорной кислоте на эпоксидную композицию на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, моноглицидилового эфира н-бутанола и отвердителя триэтилентетрамина. Установлено, что введение в композицию 1,10–3,85 масс. ч. указанного раствора позволяет получать высоко модульные (2,91–3,04 ГПа) полимерные материалы, характеризующиеся значениями кислородного индекса $22,0 \div 24,5$ % об.

Ключевые слова: эпоксидная смола, фосфаты алюминия, фосфорная кислота, моноглицидиловый эфир н-бутанола, пониженная горючесть

Благодарности: при выполнении работы использовано оборудование ЦКП «Физико-химические методы исследования» Волгоградского государственного технического университета.

Финансирование: исследование выполнено при финансовой поддержке ВолгГТУ (из средств программы развития «Приоритет 2030» по соглашению № 075-15-2025-063) в рамках научного проекта № 17/634-24.

Для цитирования: Борисов С. В., Любимогов А. А., Хамзина Д. А., Горбатенко Т. М., Проселков В. Ю., Ваниев М. А., Новаков И. А. Разработка полимеров пониженной горючести на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных растворами фосфатов алюминия в фосфорной кислоте. Известия ВолгГТУ. 2025; 12(307): 90–98. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-90-98.

Информация об авторах:

Сергей Владимирович Борисов – канд. техн. наук, доцент кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: borisov.volgograd@yandex.ru

Андрей Андреевич Любимогов – аспирант кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: andrei.lyubibogov@yandex.ru

Дарья Александровна Хамзина – ассистент кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: dariakham@yandex.ru

Татьяна Максимовна Горбатенко – студент-магистрант кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: gorbatenko.tanya.03@bk.ru

Василий Юрьевич Проселков – студент-магистрант кафедры ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: proselkov2003@gmail.com

Марат Абдурахманович Ваниев – д-р техн. наук, доцент, заведующий кафедрой ХТПЭ ВолгГТУ

e-mail: vaniev@vstu.ru

Иван Александрович Новаков – академик РАН, профессор, д-р хим. наук, заведующий кафедрой ФАХП ВолгГТУ

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Вклад авторов:

С. В. Борисов – анализ полученных данных, проведение расчетов, написание текста статьи.

А. А. Любимогов – огневые испытания образцов полимеров, редакция текста статьи.

Д. А. Хамзина – физико-механические испытания образцов полимеров, редакция текста статьи.

Т. М. Горбатенко – наработка и пробоподготовка образцов полимеров, редакция текста статьи.

В. Ю. Проселков – наработка и пробоподготовка образцов полимеров, редакция текста статьи.

М. А. Ваниев – разработка рецептур, постановка задач, редакция текста статьи.

И. А. Новаков – разработка рецептур, постановка задач, редакция текста статьи.

Введение

Создание трудногорючих эпоксидных полимеров возможно с использованием таких смол, как, например, ЭХД или УП-631 [1–4]. Однако эти олигомеры содержат в своей структуре атомы галогенов, что находится в противоречии с экологическими требованиями Стокгольмской конвенции, изданными Агентством ООН по вопросам окружающей среды, согласно которым применение галогенсодержащих антипиренов должно быть ограничено [5]. В связи с этим возникает необходимость разработки новых материалов с пониженной горючестью, не содержащих галогенов, например, путем модификации эпоксидиановой смолы различными соединениями фосфора [6–9]. В частности, этого можно добиться путем совмещения эпоксидных олигомеров с кислыми фосфатами металлов. Фосфорная кислота активно взаимодействует с эпоксидными группами, и использовать ее в качестве модифицирующей добавки очень проблематично. Вместе с тем, фосфорная кислота и ее производные довольно перспективны, как отверждающий и антипиреирующий агент эпоксидных смол [10; 11]. Однако для этого необходимо использовать не чистую фосфорную кислоту, а в сочетании с добавками, которые будут ингибировать взаимодействие фосфорной кислоты с эпоксидными группами. Ранее в этом направлении нами были разработаны эпоксидные композиции, содержащие 1,10–3,85 масс. ч. модификатора в виде алюминия, растворенного в ортофосфорной кислоте [12; 13]. Их отверждение позволяет получать высокомодульные (2,3–3,1 ГПа) самозатухающие полимерные композиты (КИ = 25). Вместе с тем, обозначенные олигомерные композиции характеризуются высокой начальной вязкостью (до 4500 мПа·с) и малым временем жизнеспособности (до 30 минут). Это обстоятельство является существенным ограничением при изготовлении армированных полимерных композиционных материалов на основе разработанных ранее композиций. Улучшения технологичности можно добиться путем введения в рецептуру активного разбавителя, в частности, моноглицидилового эфира н-бутанола. Выбор в пользу соединений группы лапроксидов обусловлен их способностью хорошо совмещаться с эпоксидными смолами с получением материалов, отличающихся оптической однородностью, повышенными трещиностойкостью, ударной вязкостью и прочностью на растяжение и сжатие [14]. Среди ряда

лапроксидов марка 201Б обладает наименьшей вязкостью – не более 2,5 мПа·с [15].

Целью данной работы является модификация эпоксидных олигомеров растворами фосфатов алюминия в фосфорной кислоте для получения полимерных материалов с пониженной горючестью.

Экспериментальная часть

Для исследований использовалась эпоксидиановая смола ЭД-20 (ООО «Полико Ритейл»). Отверждающим агентом выбран триэтилентетрамин (ТЭТА) (95 % масс., ООО «Полико Ритейл»). В качестве модифицирующих добавок применяли алюминиевый порошок марки ПА-1 (98 % масс., ООО «Русхим»). Раствор фосфатов алюминия получали взаимодействием алюминия с избытком ортофосфорной кислоты (85 % масс., ООО «Русхим.ру») в течение 48 часов при температуре 22–25 °С. При этом протекали взаимодействия, приводящие к формированию в растворе одновременно полностью замещенных и кислых фосфатов [16]. В качестве активного разбавителя использовался моноглицидиловый эфир н-бутанола (Лапроксид-201Б) (содержание эпоксидных групп не менее 25 % масс., АО «ХИМЭКС Лимитед»).

Композиции отверждали в прямоугольных силиконовых формах в течение 24 часов при температуре 22–25 °С с последующим термостатированием при температуре 70 °С в течение четырех часов.

Реокинетические исследования проведены при помощи программируемого ротационного вискозиметра Brookfield LVDV-II + Pro в соответствии с ГОСТ 25271-93.

Физико-механические испытания на статический изгиб в соответствии с ГОСТ 4648-2014 проводили с помощью испытательной машины Zwick Z5.0 TH (ZwickRoell GmbH & Co. KG) при скорости движения верхней опоры 2 мм/мин.

Температуру размягчения полимеров определяли по методу Вика в соответствии с ГОСТ 15088-2014 на приборе GT-HV2000-3.

Кислородный индекс полимерных композитов определялся в соответствии с ГОСТ 21793-76 на приборе Oxigen Index Module (Concept Equipment Limited).

Плотность образцов определяли гидростатическим взвешиванием в соответствии с ГОСТ 15139-69 в дистиллированной воде.

Содержание гель-фракции оценивали путем экстрагирования в аппарате Сокслета в течение

24 часов кипящим толуолом (хч, 99,8 % масс., АО «Экос-1») согласно ГОСТ 5789-78.

Термоокислительную деструкцию полимеров изучали согласно ГОСТ 29127-91. Испытание проводили с помощью дериватографа системы «Паулик Паулик. Эрдеи» «Q-1500D» (МОН) в среде воздуха в динамическом режиме нагрева (10 °С/мин) в соответствии с ГОСТ 29127-91. Масса навески составляла 100±5 мг.

Обсуждение результатов

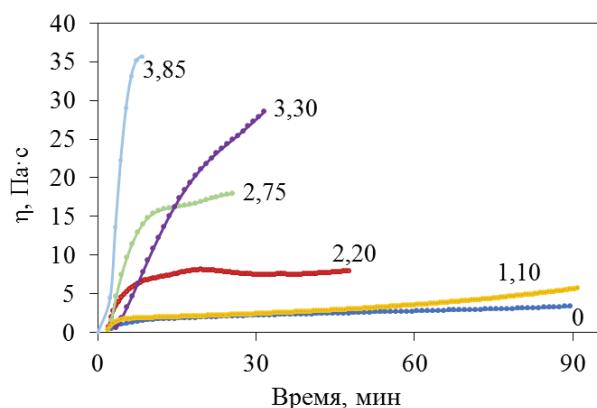
Содержание активного разбавителя на 100 масс. ч. эпоксидной смолы ЭД-20 составляло 10 масс. ч., что соответствует рекомендациям производителя [16] (табл. 1). Содержание раствора фосфата алюминия в фосфорной кислоте варьировалось исходя из того, чтобы его доля составляла от 1,0 до 3,5 % масс. в пересчете на всю композицию.

Таблица 1

Содержание компонентов в рецептурах, модифицированных раствором фосфатов алюминия в фосфорной кислоте

Шифр рецептуры	ЭД – 20, масс.ч.	ТЭТА, масс.ч.	Лапроксид – 201Б, масс.ч.	Раствор фосфатов алюминия в фосфорной кислоте, масс. ч.
1	100	10	10	1,10
2				2,20
3				2,75
4				3,30
5				3,85
0				–

Для выявления характера отверждения разработанных связующих нами были проведены реокинетические исследования, результаты которых представлены на рис. 1.



Подписи на кривых соответствуют содержанию (масс. ч.) в материале раствора фосфатов алюминия в фосфорной кислоте.

Соотношение ЭД-20:ТЭТА:
Лапроксид-201Б – 10:1:1, масс.

Рис. 1. Зависимости изменения динамической вязкости от времени отверждения для связующих, модифицированных раствором фосфатов алюминия в фосфорной кислоте

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что независимо от соотношения компонентов значения динамической

вязкости начинают расти сразу после их совмещения. При этом начальный уровень вязкости связующих находится в интервале от 0,8 до 4,5 Па·с. Для большинства рецептур время достижения вязкости 2 Па·с составляет около трех минут. Связующие с такой скоростью изменения вязкости могут быть использованы при изготовлении полимерных композиционных материалов методом инъекции [17].

На рис. 2 представлены графические зависимости, полученные в результате физико-механических испытаний на статический изгиб в зависимости от содержания модифицирующего компонента.

Анализируя данные рис. 2, можно отметить, что в условиях эксперимента практически все разработанные образцы характеризуются более высокими значениями модуля упругости и относительной деформации при статическом изгибе. Согласно полученным данным, наиболее высокие результаты характерны для образцов, содержащих 2,75 масс. ч. раствора фосфатов алюминия, для которых значение модуля упругости составляет 3,04 ГПа, относительная деформация при статическом изгибе 2,0 %. Это превышает аналогичные значения для немодифицированных образцов на 9,6 и 25 % соответственно. Относительная деформация при этом достигла значения 1,8 %.

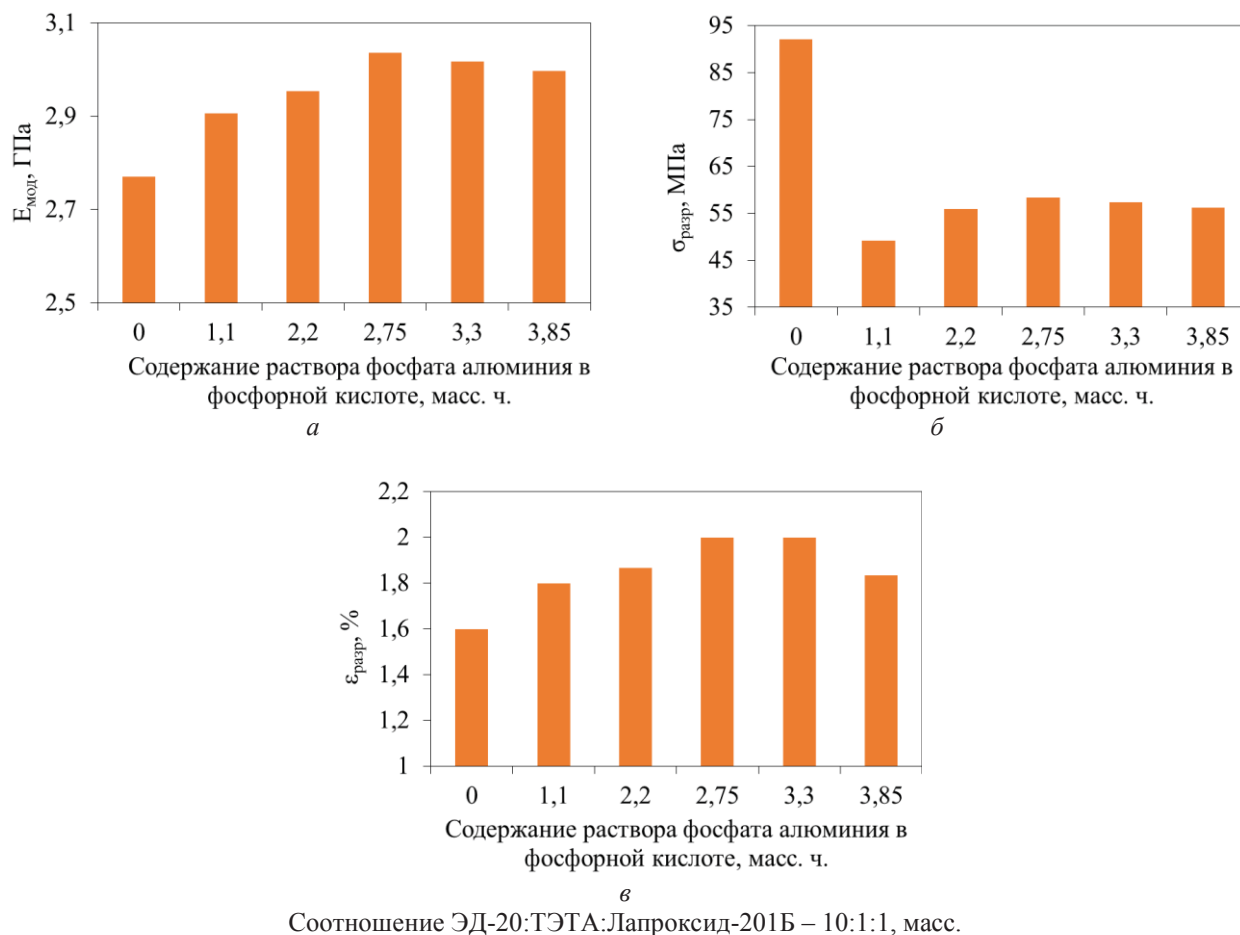
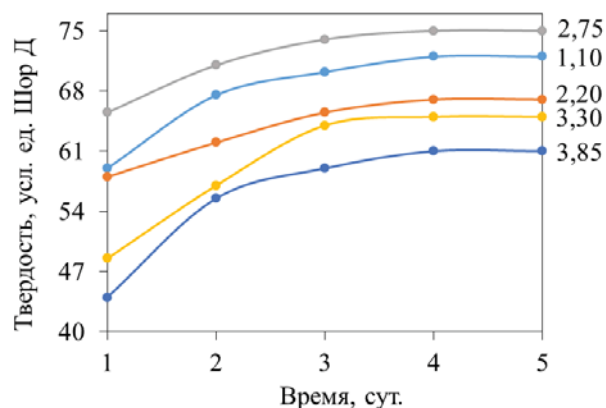


Рис. 2. Зависимость модуля упругости (а), разрушающего напряжения (б) и относительной деформации (в) при статическом изгибе образцов, модифицированных раствором фосфатов алюминия в фосфорной кислоте



Подписи на кривых соответствуют содержанию (масс. ч.) в материале раствора фосфатов алюминия в фосфорной кислоте.
Соотношение ЭД-20:ТЭТА:Лапроксид-201Б – 10:1:1, масс.

Рис. 3. Изменение твердости нетермостатированных образцов, модифицированных раствором фосфатов алюминия в фосфорной кислоте, в зависимости от времени отверждения

На рис. 3 представлено изменение твердости нетермостатированных образцов в зависимости от времени отверждения при температуре $23 \pm 2^\circ \text{C}$.

Характер графических зависимостей рис. 3 свидетельствует о том, что во всех случаях имеет место пост эффект, заключающийся в повышении твердости. Практически для всех рецептур плато достигается на 4 сутки отверждения в зависимости от рецептурного состава. Следует отметить, что достигаемые при этих условиях отверждения значения твердости образцов близки к твердости термостатированных при 70°C в течение 4 часов полимерных материалов.

В ходе оценки температуры размягчения по Вика выявлено небольшое увеличение показателя пропорционально росту концентрации модификатора (рис. 3).

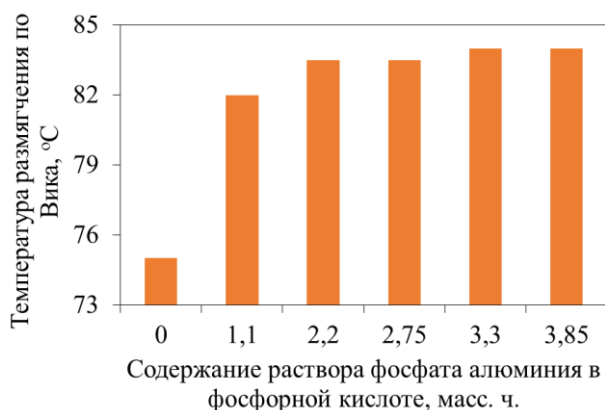
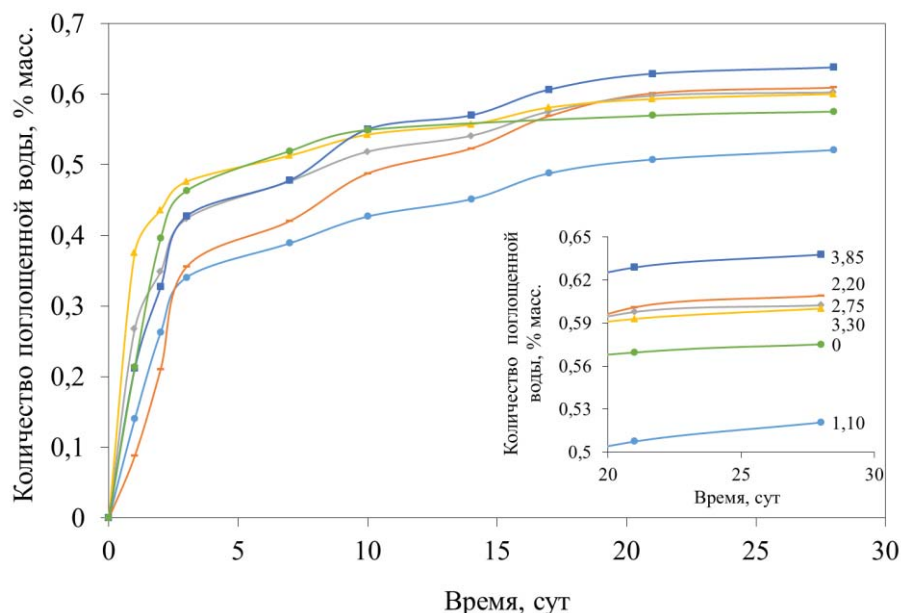


Рис. 4. Значения температуры размягчения по Вика образцов в зависимости от содержания раствора фосфатов алюминия в фосфорной кислоте

Согласно данным рис. 4, для образца без модификатора температура размягчения по Вика составила 76 °С. Для образцов, модифицированных раствором фосфатов алюминия в фосфорной кислоте, данный показатель составляет 82–84 °С.

Можно предположить, что зафиксированное увеличение значений данной характеристики связано с ростом степени сшивки образцов благодаря участию фосфорной кислоты в формировании трехмерно-сшитой структуры.

Вместе с тем, эти данные находятся в некотором противоречии с результатами водопоглощения, представленными на рис. 5.



Подписи на кривых соответствуют содержанию (масс. ч.) в материале раствора фосфатов алюминия в фосфорной кислоте. Соотношение ЭД-20:ТЭТА:Лапроксид-201Б – 10:1:1, масс.

Рис. 5. Зависимости количества поглощенной воды от времени экспозиции образцов, модифицированных раствором фосфатов алюминия в фосфорной кислоте

Согласно полученным данным, максимальный уровень водопоглощения на 28 сутки у всех образцов достаточно близок. Вероятно, в данном случае влияние оказывает не только степень сшивки материалов, но и доля фосфатных компонентов в них [18]. Максимальное количество поглощенной воды при этом не превышает 0,65 % масс.

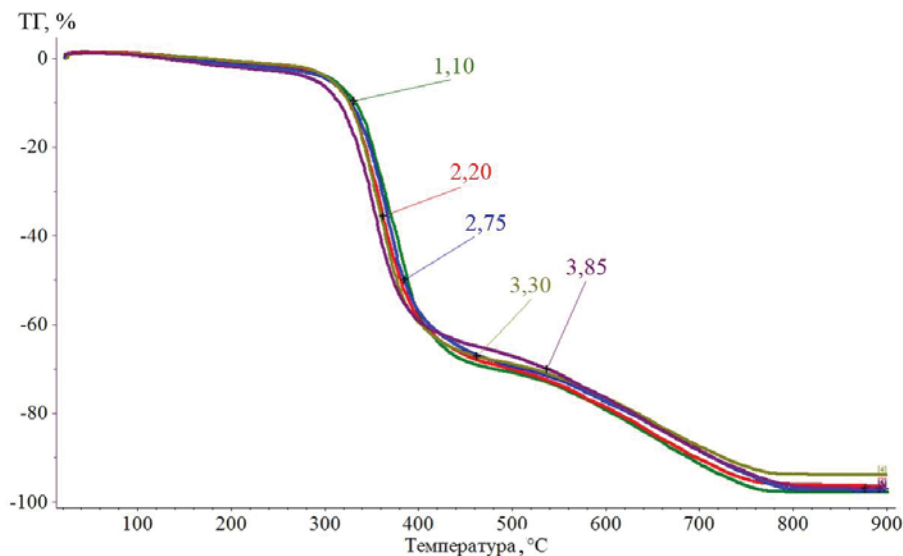
Количество гель-фракции во всех исследуемых материалах составляет около 97 %.

Это свидетельствует о том, что отвержде-

ние композиций, содержащих раствор фосфатов алюминия в фосфорной кислоте, протекает также полно, как и не модифицированных образцов.

На рис. 6 представлены результаты термогравиметрического анализа.

Характер всех кривых рис. 6 практически идентичен. В интервале температур 310–400 °С для всех образцов отмечено резкое повышение скорости термоокисления, выражающееся в активной потере массы.



Подписи на кривых соответствуют содержанию (масс. ч.)
в материале раствора фосфатов алюминия в фосфорной кислоте.
Соотношение ЭД-20:ТЭТА:Лапроксид-201Б – 10:1:1, масс.
Испытания проводили в среде воздуха в динамическом режиме нагрева (10 °C/мин)

Рис. 6. Данные термогравиметрического анализа образцов,
модифицированных раствором фосфатов алюминия в фосфорной кислоте

В табл. 2 представлены результаты определения кислородного индекса. Можно видеть, что данный показатель достигает 24,5 % об. Важным обстоятельством является то, что содержание фосфора в образцах при этом не пре-

вышает 1 % масс. Вместе с тем, для снижения горючести, как правило, необходимо, чтобы в составе материала было не менее 2,0–4,5 % фосфора от массы полимера [20; 21].

Таблица 2

Результаты определения кислородного индекса образцов
и теоретическое содержание в них фосфора и алюминия

Шифр рецептуры	ЭД-20, масс. ч.	ТЭТА, масс. ч.	Лапроксид – 201Б, масс. ч.	Раствор фосфатов алюминия в фосфорной кислоте, масс. ч.	Содержание (теор.) Р, % масс	Содержание (теор.) Al, $\cdot 10^3$ % масс	КИ, % об.
1	100	10	10	1,10	0,24	9,1	22,0
2				2,20	0,48	18,0	22,5
3				2,75	0,60	22,4	23,5
4				3,30	0,72	26,8	25,0
5				3,85	0,84	31,1	24,5
0				0	0	0	19,0

Выводы

В результате проведенных исследований разработаны полимеры с пониженной горючестью на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, моноглицидилового эфира н-бутанола, отвердителя триэтилентетрамина и модифицирующей добавки в виде раствора фосфатов алюминия в фосфорной кислоте. Максимальные значения разрушающего напряжения и модуля упругости при статическом изгибе составляют

58,4 МПа и 3,04 ГПа соответственно, а значения кислородного индекса достигают 24,5 % об. В целом это может быть обусловлено специфическим влиянием катионов алюминия и фосфат-анионов на структуру полимерной матрицы. Комплекс достигаемых показателей предопределяет перспективу применения эпоксидных смол, модифицированных фосфатами алюминия, для изготовления полимерных композиционных материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Батизат, Д. В. Негорючие клеевые композиции на основе бромированных эпоксидных смол для изготовления пленочных клеев и клеевых препрегов конструкционного назначения / Д. В. Батизат, Л. И. Аниховская, С. Л. Барботько, А. М. Сахаров, А. А. Ярош // Клеи. Герметики. Технологии. – 2016. – № 2. – С. 9–14.
2. Выгодский, Я. С. Новые полимерные системы на основе эпоксидных олигомеров и кардовых полиимидов / Я. С. Выгодский, Л. И. Комарова, Ю. В. Антипов // ВМС. Серия А. 1995. № 2.
3. Barontini, F., Cozzani V., Petarca L. Calorimetric and Kinetic Analysis of the Diglycidyl Ether of the Bisphenol A / Tetrabromobisphenol A Reaction for the Production of Linear Brominated Epoxy Resins // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2000. Vol. 39. P. 855–863.
4. Павловский, К. А. Разработка связующего, не поддерживающего горение углепластика, для изготовления толстостенных изделий из ПКМ методом прессового формования / К. А. Павловский, Г. А. Ямщикова, А. Г. Гуняева, М. Ю. Ульянов // Труды ВИАМ. – 2016. – № 4(40). – С. 8. – DOI 10.18577/2307-6046-2016-0-4-8-8.
5. Лаллас, Питер Л. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях / Американский журнал международного права. // 2001. 95 (3) : 692–708. – doi : 10.2307/2668517.
6. Барботько, С. Л. Армированные композитные материалы на основе фосфорсодержащих связующих с перспективными физико-механическими и пожаробезопасными свойствами / С. Л. Барботько, О. С. Вольный, М. М. Боченков [и др.] // Химическая физика и мезоскопия. – 2024. – Т. 26, № 1. – С. 69–84. – DOI 10.62669/17270227.2024.1.7.
7. Зиновьева, Е. Г. Фосфорсодержащие триолы и огнестойкие эпоксидные композиции на их основе / Е. Г. Зиновьева, О. А. Коляшин, В. А. Ефимов, Н. И. Кольцов // Вестник ЧГУ. – 2005. – № 2.
8. Сахабиева, Э. В. Модификаторы эпоксидных полимеров полифункционального действия / Э. В. Сахабиева // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 9.
9. Szoflyga, M. Phosphorus-Containing Silsesquioxane Derivatives as Additive or Reactive Components of Epoxy Resins / M. Szoflyga, M. Dutkiewicz, M. Nowicki, K. Sławińska, M. Celiński, B. Marciniak // Materials 2020, 13, 5373. – Режим доступа: <https://doi.org/10.3390/ma13235373>.
10. Cuminet, F. Phosphorus acid: an asset for flame-retardant sustainable vitrimers / F. Cuminet, N. Vanachte, C. Farina, M. Denis [a. o.] // Polymer Chemistry. – 2024. 15. – DOI: 10.1039/D3PY01328F.
11. Zou, Y. Phosphoric acid-based hydrogen-bonded organic framework offer both photoluminescence-functionalized and excellent flame retardancy for epoxy composite / Y. Zou, Z. Xiong, Y. Li, W. Cui // Chemical Engineering Journal. – 2023. 476. – doi: 46651. 10.1016/j.cej.2023.146651.
12. Патент № 2784430 C1 Российская Федерация, МПК C08L 63/00, C08K 3/32, C08K 3/08. Способ получения композитов пониженной горючести на основе эпоксидиановой смолы : № 2021137875 : заявл. 21.12.2021 : опубл. 24.11.2022 / Е. В. Павленко, М. А. Ваниев, С. В. Борисов [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Волгоградский государственный технический университет".
13. Патент № 2784431 C1 Российская Федерация, МПК C08L 63/02, C08K 3/016, C08K 3/32. Способ получения композитов пониженной горючести на основе эпоксидиановой смолы : № 2022101628 : заявл. 25.01.2022 : опубл. 24.11.2022 / Е. В. Павленко, М. А. Ваниев, С. В. Бо-

рисов [и др.] ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Волгоградский государственный технический университет".

14. Лапроксид 301Г: активный разбавитель 301 с доставкой по всей России – «Меркурий» [Электронный ресурс] // Меркурий. Химическая продукция – 2025. – Режим доступа : <https://www.mercoil.ru/catalog/khimicheskaya-produktsiya/aktivnyy-razbavitel-laproxid-301g/> (дата обращения 23. 09. 2025 г.).
15. Лапроксид 201Б [Электронный ресурс] // КОНКОРД – Красногорска. – 2020. – Режим доступа : <https://konkordpro.ru/prochee/laproxid-201b.html> (дата обращения : 23. 09. 2025 г.).
16. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по направлению «Химия» и специальности «Неорганическая химия» / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева; под ред. проф. Р. А. Лидина. – 3-е изд., испр.. – М. : Химия, 2000. – 479 с.
17. Чурсова, Л. В. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе : практическое руководство / Л. В. Чурсова, Н. Н. Панина, Т. А. Гребенева, И. Ю. Кутергина. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2020. – 576 с.
18. Каталог оборудования АСД-ТЕХНИКА [Электронный ресурс] // АСД-техника – 2022 – Режим доступа : <https://asdteh.com/oborudovanie/> (дата обращения : 25. 09. 2025 г.).
19. Шаулов, А. Термопластичные поликомплексы аллюмофосфатов с анилином / А. Шаулов, Е. Нечволодова, Р. Сакович, А. Грачев [и др.] Химическая физика. – 2019. – 38. 76-82. doi : 10.1134/S0207401X19020122.
20. Gentilhomme, A. Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules. II. Initial flame retardance and mechanistic studies / A. Gentilhomme, M. Cochez, M. Ferriol. // Polymer Degradation and Stability. – 2003. – Vol. 82, № 2. – P. 347–355.
21. Gentilhomme, A. Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules. III. Cone calorimeter experiments and investigation of residues / A. Gentilhomme, M. Cochez, M. Ferriol // Polymer Degradation and Stability – 2005. – Vol. 88, № 1. – P. 92–97.

REFERENCES

1. Batizat, D. V., Anikhovskaya L.I., Barbotko S.L., Sakharov A.M., Yarosh A.A. Non-flammable adhesive compositions based on brominated epoxy resins for the production of film adhesives and structural adhesive prepregs // Klei. Germetiki. Tekhnologii. – 2016. – N 2. – Pp. 9–14.
2. Vygodskii, Ya. S., Komarova L. I., Antipov Yu. V. New polymer systems based on epoxy oligomers and cardo polyimides // VMS. Seriya A. – 1995. – N 2.
3. Barontini, F., Cozzani V., Petarca L. Calorimetric and Kinetic Analysis of the Diglycidyl Ether of the Bisphenol A / Tetrabromobisphenol A Reaction for the Production of Linear Brominated Epoxy Resins // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2000. – Vol. 39. – P. 855–863.
4. Development of a binder that does not support combustion of carbon plastic for the manufacture of thick-walled products from PCM by press molding / K. A. Pavlovskii, G. A. Yamshchikova, A. G. Gunyaeva, M. Yu. Ul'kin // Trudy VIAM. – 2016. – № 4(40). – P. 8. – DOI 10.18577/2307-6046-2016-0-4-8-8.

5. Lallas, Peter L. The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants // American Journal of International Law. – 2001. 95 (3) : 692–708. doi : 10.2307/2668517
6. Reinforced composite materials based on phosphorus-containing binders with promising physical, mechanical and fire-safe properties / S. L. Barbot'ko, O. S. Vol'nyi, M. M. Bochenkov [et al.] // Khimicheskaya fizika i mezoskopiya. – 2024. – Vol. 26, № 1. – Pp. 69–84. – DOI 10.62669/17270227.2024.1.7.
7. Zinov'eva, E. G., Kolyamshin O. A., Efimov V. A., Kol'tsov N. I. Phosphorus-containing triols and fire-resistant epoxy compositions based on them // Vestnik ChGU. – 2005. – № 2.
8. Sakhabieva, E. V. Modifiers of epoxy polymers of polyfunctional action // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. – 2010. – № 9.
9. Szohyga, M., Dutkiewicz M., Nowicki M., Sałasińska K., Celiński M., Marciniec B. Phosphorus-Containing Silsesquioxane Derivatives as Additive or Reactive Components of Epoxy Resins // Materials 2020, 13, 5373. [https : // doi.org / 10.3390/ma13235373](https://doi.org/10.3390/ma13235373)
10. Cuminet, F., Vanachte N., Farina C., Denis M. Phosphorus acid: an asset for flame-retardant sustainable vitrimers // Polymer Chemistry. 2024. 15. DOI: 10.1039/D3PY01328F.
11. Zou, Y., Xiong Z., Li Y., Cui W. Phosphoric acid-based hydrogen-bonded organic framework offer both photoluminescence-functionalized and excellent flame retardancy for epoxy composite // Chemical Engineering Journal. 2023. 476. doi: 46651. 10.1016/j.cej.2023.146651.
12. Patent № 2784430 C1 Russian Federation, IPC C08L 63/00, C08K 3/32, C08K 3/08. Method for producing reduced-flammability composites based on epoxy-diane resin: № 2021137875 : filed 21.12.2021 : publ. 24.11.2022 / E. V. Pavlenko, M. A. Vaniev, S. V. Borisov [et al.] ; applicant Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Volgograd State Technical University".
13. Patent № 2784431 C1 Russian Federation, IPC C08L 63/02, C08K 3/016, C08K 3/32. Method for producing reduced-flammability composites based on epoxy-diane resin: № 2022101628 : filed 25.01.2022 : publ. 24.11.2022 / E. V. Pavlenko, M. A. Vaniev, S. V. Borisov [et al.] ; applicant Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Volgograd State Technical University".
14. Laproksid 301G: active diluent 301 with delivery across Russia – «Merkuriy» [Electronic resource] // Merkuriy. Khimicheskaya produktsiya – 2025. – Access mode : <https://www.mercoil.ru/catalog/khimicheskaya-produktsiya/aktivnyy-razbavitel-laproksid-301g/> (accessed 23. 09. 2025).
15. Laproksid 201B [Electronic resource] // KONKORD. – Krasnogorska. – 2020. – Access mode : <https://konkordpro.ru/prochee/laproksid-201b.html> (accessed : 23. 09. 2025).
16. Lidin, R. A. Chemical properties of inorganic substances: Textbook for university students studying in the field of "Chemistry" and the specialty "Inorganic chemistry" / R.A. Lidin, V.A. Molochko, L.L. Andreeva; Ed. by prof. R.A. Lidin. – 3rd ed., rev. – M. : Khimiya, 2000. – 479 p.
17. Epoxy resins, hardeners, modifiers and binders based on them: a practical guide / L. V. Chursova, N. N. Panina, T. A. Grebeneva, I. Yu. Kuterbina. - Saint-Petersburg : TsOP "Professiya", 2020. – 576 p.
18. ASD-TECHNIKA equipment catalog [Electronic resource] // ASD-tehnika – 2022 – Access mode : <https://asdteh.com/oborudovanie/> (accessed : 25. 09. 2025).
19. Shaulov, A. Thermoplastic polycomplexes of aluminoborophosphates with aniline / A. Shaulov, E. Nechvolodova, R. Sakovich, A. Grachev [et al.] // Chemical Physics. – 2019. – 38. Pp. 76–82. doi : 10.1134/S0207401X19020122.
20. Gentilhomme, A. Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules. II. Initial flame retardance and mechanistic studies // Polymer Degradation and Stability. – 2003. – Vol. 82, № 2. – P. 347–355.
21. Gentilhomme, A. Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules. III. Cone calorimeter experiments and investigation of residues // Polymer Degradation and Stability – 2005. – Vol. 88, № 1. – P. 92–97.

**S. V. Borisov, A. A. Lyubibogov, D. A. Khamzina, T. M. Gorbatenko
V. Yu. Proselkov, M. A. Vaniev, I. A. Novakov**

DEVELOPMENT OF REDUCED-FLAMMABILITY POLYMERS BASED ON EPOXY OLIGOMERS MODIFIED WITH ALUMINUM PHOSPHATE SOLUTIONS IN PHOSPHORIC ACID

Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

✉ Sergey V. Borisov, borisov.volgograd@yandex.ru

Abstract: The effect of aluminum phosphate solutions in phosphoric acid on an epoxy composition based on ED-20 epoxy-diane resin, n-butyl glycidyl ether, and triethylenetetramine hardener has been investigated. It was found that the introduction of 1,10–3,85 parts by weight of the specified solution into the composition allows for the production of high-modulus (2,91–3,04 GPa) polymer materials characterized by oxygen index values of 22,0–24,5 vol %.

Keywords: epoxy resin, aluminum phosphates, phosphoric acid, n-butyl glycidyl ether, reduced flammability

Acknowledgments: Equipment from the Physicochemical Research Methods Center of Common Use at Volgograd State Technical University was used in this study.

Funding: This study was supported by Volgograd State Technical University (from the Priority 2030 development program under agreement No. 075-15-2025-063) as part of research project No. 17/634-24.

For citation: Borisov S. V., Lyubibogov A. A., Khamzina D. A., Gorbatenko T. M., Proselkov V. Yu., Vaniev M. A., Novakov I. A. Development of reduced-flammability polymers based on epoxy oligomers modified with aluminum phosphate solutions in phosphoric acid. Izvestiya VSTU. 2025; 12(307): 90–98. DOI: 10.35211/1990-5297-2025-12-307-90-98.

Information about the Authors:

Sergey V. Borisov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of CTPE, VSTU

email: borisov.volgograd@yandex.ru

Andrey A. Lyubibogov – Postgraduate Student, Department of CTPE, VSTU

e-mail: andrei.lyubibogov@yandex.ru

Darya A. Khamzina – Assistant, Department of CTPE, VSTU

e-mail: dariakham@yandex.ru

Tatyana M. Gorbatenko – Master's Student, Department of CTPE, VSTU

e-mail: gorbatenko.tanya.03@bk.ru

Vasily Y. Proselkov – Master's Student, Department of CTPE, VSTU

e-mail: proselkov2003@gmail.com

Marat A. Vaniev – Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Department of CTPE, VSTU

e-mail: vaniev@vstu.ru

Ivan A. Novakov – Academician of the RAS, Professor, Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department of FAHP VSTU

e-mail: ianovakov@vstu.ru

Contribution of the authors:

Sergey V. Borisov – analysis of the obtained data, performing calculations, writing the text of the article.

Andrey A. Lyubibogov – fire testing of polymer samples, editing the text of the article.

Darya A. Khamzina – physical-mechanical testing of polymer samples, editing the text of the article.

Tatyana M. Gorbatenko – development and sample preparation of polymer samples, editing the text of the article.

Vasily Y. Proselkov – development and sample preparation of polymer samples, editing the text of the article.

Marat A. Vaniev – formulation development, task assignment, editing the text of the article.

Ivan A. Novakov – formulation development, task assignment, editing the text of the article.

Статья поступила в редакцию 31.10.2025, доработана 13.11.2025, подписана в печать 03.12.2025

The article was submitted 31.10.2025, revised 13.11.2025, accepted for publication 03.12.2025