

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Волгоградский государственный технический университет»

На правах рукописи

Аль-Хамзави Али Худхаир Джаббар

**ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОЭФИРМЕТАКРИЛАТНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ
ДЛЯ АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ**

1.4.7. Высокмолекулярные соединения

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
д.т.н., доцент
Тужиков Олег Олегович

Волгоград – 2023

Содержание

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение	5
Глава 1. Проблемы горючести полимеров и механизмы ее снижения фосфорсодержащими материалами добавками (литературный обзор).....	11
1.1 Пожароопасность полимерных материалов	11
1.2 Основные стадии горения полимерных материалов	12
1.3 Механизмы снижения горючести полимерных материалов с использованием антипиренов различной природы	14
1.4 Фосфорсодержащие антипиреирующие системы	16
1.5 Фосфорсодержащие антипирены для эпоксидных смол	20
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	38
2.1 Характеристики объектов исследования	38
2.2 Методики проведения анализов	42
2.3 Методики синтезов реакционноспособных фосфорсодержащих олигомеров	44
2.4 Приготовление полимерных композиционных материалов.....	49
2.5 Методы исследования.....	49
Глава 3. Обсуждение результатов	55
3.1 Синтез и характеристика фосфорсодержащих олигоэфирметакрилато.....	56
3.2 Оценка влияния спейсеров на процессы пероксидного и фотохимического инициирования соединений методом ДСК.....	81
3.3 Оценка влияния спейсера на динамику фотополимеризации по изменению диэлектрических свойств (ДЭА).....	88

3.4 Влияние строения спейсера на динамические свойства фото-отвержденных полимеров.....	91
3.5 Микроскопические исследования поверхности скола полимеров.....	95
3.6 Результаты физико-механических испытаний фосфорсодержащих полимеров.....	98
3.7 Влияние спейсера и его строения на теплостойкость полимеров.....	100
3.8 Свойства композитов на основе отвержденных синтезированных соединений	101
3.9 Результаты испытаний на тепловыделение	103
3.10 Испытания на дымообразование	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	107
ПРИЛОЖЕНИЯ	109
Библиографический список.....	118

Список сокращений и условных обозначений

ОЭМ	–	Олигоэфирметакрилат
ФОЭМ	–	фосфорсодержащие олигоэфирметакрилаты
ГМА	–	Глицидилметакрилат
ПБ	–	Пероксид бензоила
Э.Ч.	–	Эпоксидное число
К.Ч.	–	Кислотное число
Б.Ч.	–	Бромное число
ИК	–	Инфракрасная спектроскопия
ХМС	–	Хромато-масс-спектрометрия
ЯМР	–	Ядерный магнитный резонанс
ДМА	–	Динамический механический анализ
ДСК	–	Дифференциально сканирующая калориметрия
ДЭА	–	Диэлектрический анализ
КИ	–	Кислородный индекс
СЭМ	–	Сканирующая электронная микроскопия
СТА	–	Синхронный термический анализ
ТГА	–	Термогравиметрический анализ
ДТГ	–	Дифференциальный термический анализ

Введение

Актуальность работы. Олигоэфирметакрилаты (ОЭМ) являются одними из наиболее распространенных и коммерчески важных олигомеров полимеризационного отверждения. Они нашли применение во многих областях промышленности, таких как строительство, транспортная и аэрокосмическая отрасли, при изготовлении бытовой техники, электроники, систем терморегулирования, клеев, красок, покрытий, промышленных инструментов и др. Однако полимерам ОЭМ присущ ряд недостатков: горючесть, недостаточная термическая стабильность, хрупкость при механическом воздействии, что, отчасти, ограничивает их применение.

Известны фосфорсодержащие олигоэфирметакрилаты (ФОЭМ), синтезированные с использованием глицидилметакрилата (ГМА) и дихлорангидрида фосфоновой кислоты. Во-первых, это ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропокси)метилфосфонат (он же продукт ФОМ-II). Однако необходимо отметить, что масштабирование получения ФОМ-II с целью более широкого внедрения связующих для трудногорючих армированных пластиков проблематично из-за того, что в отношении использования дихлорангидрида фосфоновой кислоты установлены жесткие ограничения. Во-вторых, это продукты взаимодействия треххлористого фосфора (III) и ГМА, в том числе полученные с применением диэпоксидных олигомеров, которые способны «встраиваться» в цепь. В научно-технических источниках информации для таких «встроенных» между (мет)акрилатными группами фрагментов молекул принято терминологическое определение «спейсер». Фосфорсодержащие ОЭМ обозначенного типа способны к полимеризационному отверждению в условиях фотохимического инициирования с образованием трехмерно-сшитых полимеров с пониженной горючестью. Однако, как было показано, их отверждение под действием пероксидных инициаторов, в том числе окислительно-восстановительных систем, проблематично из-за наличия трехвалентного фосфора.

Отмеченные выше обстоятельства обуславливают необходимость развития исследований, направленных на создание новых полимеризационноспособных связующих на основе промышленно доступных соединений пятивалентного фосфора для получения армированных композитов пониженной горючести, что является на сегодняшний день **актуальной задачей**.

Степень разработанности темы исследования. Механизму действия и синтезу фосфорсодержащих ингибиторов горения полимеров посвящены работы российских ученых Асеевой Р. М., Берлина А. А., Заикова Г. Е., Кодолова В. И., Халтуринского Н. А. и других. В ВолгГТУ исследования в этом направлении инициировал Хардин А. П. и впоследствии развили Тужиков О. И., Новаков И. А., Хохлова Т. В., Каблов В. Ф., Бондаренко С. Н., Бахтина Г. Д., Кочнов А. Б. и др. Среди зарубежных исследователей следует отметить авторов J.R. Ebdon, D. Weil, X. Chen, D. Price, S. V. Levchik и др.

В развитие ранее проведенных исследований по получению фосфорсодержащих полимеризационноспособных соединений на основе трихлорида фосфора было предложено использовать трихлороксид фосфора (V) в сочетании с ГМА и спейсербразующими диэпоксисоединениями.

Цель работы заключается в получении фосфорсодержащих олигоэфирметакрилатных связующих на основе трихлороксида фосфора, глицидилметакрилата и диэпоксидных соединений для армированных пластиков пониженной горючести.

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд **задач**:

1. Синтезировать и охарактеризовать строение и свойства фосфорсодержащих олигоэфирметакрилатов на основе трихлороксида фосфора, глицидилметакрилата и диэпоксидных соединений (алифатическая эпоксидная смола Э-181 и эпоксидиановая смола ЭД-20);
2. Изучить особенности полимеризационного отверждения синтезированных соединений в условиях пероксидного и фотохимического инициирования;

3. Исследовать влияние строения синтезированных соединений на физико-механические, динамические механические свойства и горючесть отвержденных полимеров и армированных пластиков;
4. Определить направления практического применения связующих и армированных пластиков на их основе.

Научная новизна. состоит в том, что для получения новых связующих, способных к полимеризационному отверждению в условиях пероксидного и фотохимического инициирования, впервые предложено использовать трихлороксид фосфора в комбинации с глицидилметакрилатом, а также с бифункциональными эпоксидными смолами алифатической и эпоксидиановой природы в качестве спейсербразующих соединений, для создания полимеров и армированных пластиков пониженной горючести.

Теоретическая и практическая значимость. Развито направление, связанное с синтезом фосфорсодержащих олигоэфирметакрилатных соединений со спейсером, способных к отверждению по механизму радикальной полимеризации в условиях УФ- и пероксидного инициирования. Полученные полимеры характеризуются значением КИ, достигающим 34 % об. Образцы отвержденных ФОЭМ, содержащие алифатический и ароматический спейсер эпоксисоединений обладают преимуществом в ударной вязкости. В зависимости от природы спейсера значения ударной вязкости полимеров достигают 11,0 (Э-181) и 4,5 (ЭД-20) кДж/м², что более чем в 5 раз и в 2 раза превышает показатель, характерный для образца ФОЭМ без спейсера. Использование синтезированных соединений в качестве связующего позволяет получить армированные стеклопластики с КИ около 40 % об. По дымообразованию при горении при норме не более 200 имеют показатели *A-1* – 113; *A-2* – 100; *A-3* – 148. Дымообразование при пиролизе *A-1* – 75; *A-2* – 58; *A-3* – 85. По тепловыделению показатели новых ФОЭМ в 1,5-2 раза ниже, чем у стеклопластиков с эпоксидным связующим на основе ЭД-20. Полученные новые ФОЭМ удовлетворяют авиационным требованиям (АП 25 Приложение F часть IV и часть V) и могут быть рекомендованы для изготовления панелей пола пассажирской кабины,

а также для панелей стен и потолка вне мест постоянного пребывания пассажиров (коридор, кухня, кабина пилотов, багажно-грузовые отсеки), а также для конструкций внешнего контура самолетов (фюзеляж, киль, крыло, рули высоты и направления и т.п.).

Методология и методы исследования. Методологической основой для проведения синтеза и исследований полимеризационноспособных соединений является опыт отечественных (научная школа проф. А.П. Хардина) и иностранных исследователей в области синтеза трудногорючих соединений с использованием фосфорсодержащего сырья.

При проведении работ применяли современные методы и исследовательское оборудование: ИК-Фурье спектроскопия (FT-801 и Nicolet 6700), рентгенфлуоресцентный анализатор (Shimadzu EDX-8000P), дериватографические исследования (Netzsch STA 449F3), сканирующую электронную микроскопию (Versa 3D DualBeam). Свойства образцов исследовали с применением универсальной машины для испытаний фирмы Zwick/Roell, динамического механического анализатора DMA 242 E Artemis (Netzsch), ЯМР-спектрометра «Mercury 300 plus» (Varian), копер GT-7045-HMH(L) (Gothch).

Положения, выносимые на защиту:

- синтез, структура и свойства фосфорсодержащих олигоэфирметакрилатов, способных к полимеризации в условиях фотоинициирования и под действием пероксидных (ого) соединений;
- влияние строения синтезированных соединений на процесс пероксидной и фотохимически-инициированной полимеризации по результатам ДСК и ДЭА;
- влияние строения ФОЭМ на динамические механические и физико-механические свойства материалов;
- влияние строения ФОЭМ на горючесть материалов;

- влияние строения ФОЭМ на дымообразование и тепловыделение при горении армированных стеклотканью композитов, полученных с применением ФОЭМ в качестве связующих.

Личный вклад автора заключается в обосновании и постановке задач исследования, выполнении собственно экспериментальных исследований, обработке и интерпретации данных физико-химических методов анализа, выполнении расчетов, обобщении и анализе всех полученных результатов, подготовке и написании научных публикаций, подготовке рукописи диссертации и автореферата.

Апробация работы.

В период 2018-2023 гг. результаты исследований докладывались на 8 конференциях, 5 из которых с международным участием, в том числе на Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2021»: секция «Химия», подсекция «Высокомолекулярные соединения»; на Международной научной конференции (г. Черноголовка, 29 ноября – 3 декабря 2021 г.) «Современная химическая физика – на стыке физики, химии и биологии; на VII Международной заочной научно-практической конференции «Проблемы экологии и экологической безопасности. Создание новых полимерных материалов» (5 июня 2020 г.); на XXV Региональной конференции молодых ученых и исследователей Волгоградской области (24 – 27 ноября 2020 г.); на XVIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (Нижний Новгород, 16-21 сентября 2019 г.); на XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров (г. Черноголовка, 16-21 октября 2017 г.); на 59-ой и 60-ой вузовской конференциях в 2022 и 2023 гг. в ВолгГТУ.

Публикация результатов. По материалам исследований опубликовано 3 статей в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, в том числе 1 статья индексирована в базе Scopus, 8 тезисов докладов, получено 8 патентов РФ.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, библиографического списка из 152 наименований

и 3 приложений. Общий объем работы составляет 137 страниц, содержащих 27 рисунков и 13 таблиц.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю доц., д.т.н. Тужикову О. О. за оказанную поддержку, полезные советы и консультации при подготовке диссертации. Особую благодарность автор выражает доценту Буравову Б. А. за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов, а также автор благодарит всех сотрудников кафедры общей и неорганической химии за доброжелательные отношения. Автор с глубоким чувством благодарности признателен своей семье за поддержку, терпение и ожидание.

Глава 1. Проблемы горючести полимеров и механизмы ее снижения фосфорсодержащими материалами добавками (литературный обзор)

1.1 Пожароопасность полимерных материалов

Вместе со многими преимуществами, которые полимерные материалы обеспечивают в нашей повседневной жизни, их воспламеняемость является одной из основных проблем, стоящих перед учеными и технологами. По данным Центра пожарной статистики Международной ассоциации пожарно-спасательных служб (ЦПС КТИФ), ежегодные человеческие и материальные потери в результате пожаров с участием полимерных материалов чрезвычайно велики. В 31 стране, включенной в статистическое исследование КТИФ, пожары приводят к примерно 37000 смертельным случаям ежегодно и минимум в 10 раз большим количеством травм с общей стоимостью 1% ВВП, оцененной с точки зрения потери и замены собственности, стоимости медицинских услуг и т. д. В этих странах проживает 2,3 миллиарда человек. Численность населения мира оценивается более чем в 6 миллиардов человек. Можно подсчитать, что ежегодно в мире происходит примерно от 6 до 24 миллионов пожаров, что становится причиной около 100 000 смертельных случаев ежегодно с ущербом около £ 500 миллиарда [1].

Таким образом, противопожарная защита приобретает критически важное значение. Типичный сценарий пожара включает в себя несколько процессов. Сначала происходит воспламенение, которое определяется как начало горения, затем следует рост объема пожара, который определяется как развитие пожара, во время которого скорость тепловыделения и температура спонтанно увеличиваются. На начальной стадии возгорания пламя распространяется быстро, и в течение нескольких минут образующиеся дым и тепло приводят к «вспышке». Как только пожар достигает этой стадии, его трудно контролировать. Поскольку полимерные материалы используются в различных областях, включение в их структуру функциональных добавок, позволяющих ограничивать процессы горения, вызывало

и вызывает значительный исследовательский интерес. В частности, разработка огнестойких полимерных материалов привлекает внимание к исследованию термочувствительности полимеров.

Токсичные газы от сгорания, вторичные повреждения, являющиеся вторичным ущербом, причиняемым огнем, увеличивают вред, наносимый человеку, поэтому разработка антипиренов и огнестойких полимерных материалов по-прежнему имеет важнейшее значение [2, 3].

1.2 Основные стадии горения полимерных материалов

Горение полимерных материалов представляет собой сложный процесс, включающий ряд химических и физических процессов, которые могут постепенно происходить с повышением температуры поверхности и выделением горючих газов перед воспламенением [4, 5, 6, 7]. Три основных этапа, необходимых для начала горения, включают: нагревание, термическое разложение, или пиролиз, и воспламенение. Температура поверхности твердого полимера увеличивается либо от внешнего источника тепла, такого как излучение от пламени, либо из-за тепла «обратного теплового потока», приведенного на схеме (рис.1.1). Во время первоначального воздействия тепла термопласты, которые имеют линейную цепную структуру, размягчаются или плавятся и начинают течь. Термореактивные пластмассы обладают трехмерной сшитой молекулярной структурой, которая предотвращает размягчение или плавление. Из-за структуры термореактивных полимеров указанные процессы происходят при более высоких температурах, в отличие от термопластичных полимеров. Дополнительное нагревание вызывает пиролиз обоих типов полимеров и образование летучих низкомолекулярных продуктов [4, 8].

Однако прежде чем произойдет воспламенение, высокомолекулярные цепи твердого полимера должны деструктурировать до низкомолекулярных летучих продуктов, которые превращаются в пиролизный газ. Этот процесс называется термическим разложением, или пиролизом. Пиролиз обычно является

эндотермической реакцией и требует внешнего источника тепла для разрыва химических связей. Поэтому механизм горения зависит от природы этих связей, а также от общей структуры полимера [5]. В целом термическое разложение приводит к выделению смеси газов, которые могут воспламениться в присутствии кислорода и достаточного источника тепла в соответствии с принципом «треугольника горения» (рис.1.2). Воспламенение обычно вызывается внешним источником воспламенения (искра, пламя, нагретое тело) или самовоспламенением, если газовая фаза достигнет температуры самовоспламенения. Для большинства материалов температура воспламенения находится в диапазоне от 275 до 475 °С. Воспламеняемость оценивается временем воспламенения или минимальным количеством тепла необходимого для воспламенения [9].

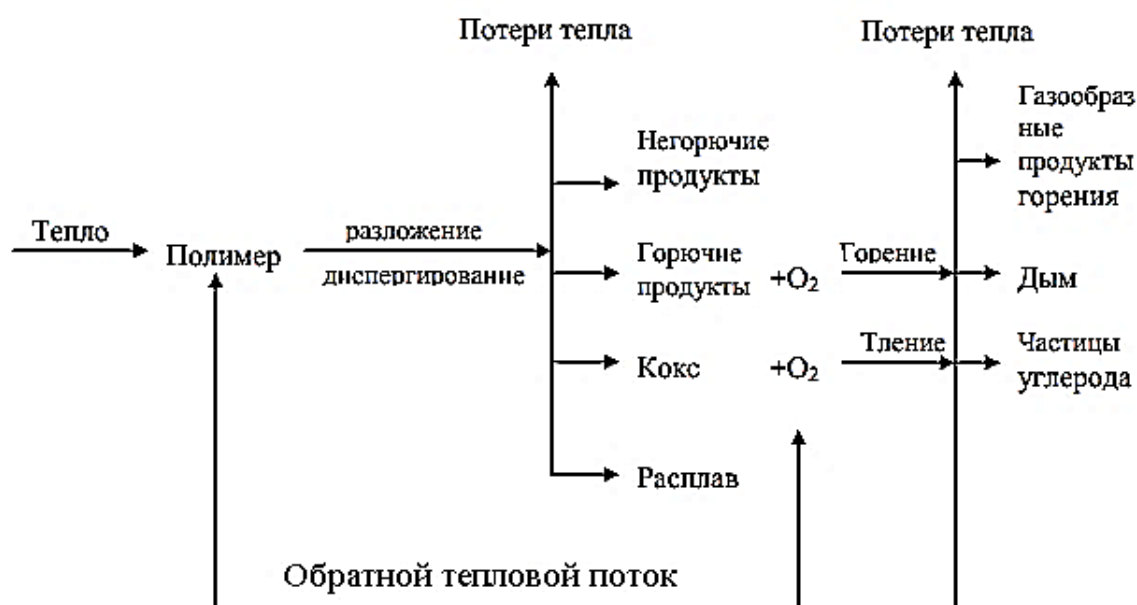


Рисунок 1.1 – Схема процесса горения полимеров [8]

После воспламенения летучих газов, процесс горения самоподдерживается за счет действия внешнего источника облучения или из-за значительного тепловыделения вследствие экзотермических цепных реакций, происходящих в газовой фазе, которые способствуют разложению полимера, тем самым поддерживая критическую концентрацию выделяющихся легко воспламеняющихся летучих веществ в газовой фазе [5, 9 – 11].



Рисунок 1.2 – Принцип треугольника горения и цикла горения полимеров

Согласно «треугольнику горения», возможность тушения полимерного пламени зависит от удаления одного из трех элементов треугольника горения, что связано с уменьшением или исчезновением количества горючих газов, тепла или кислорода.

Системы антипиренов предназначены для подавления или остановки процесса горения полимеров. Они могут действовать либо физически (охлаждением, формированием защитного слоя или разбавлением топлива), либо химически (реакциями в конденсированной или газовой фазе). Это может влиять на различные процессы, участвующие в горении полимера (нагревание, термическое разложение и воспламенение) [12 – 14]. Основные механизмы действия систем антипиренов обсуждаются далее.

1.3 Механизмы снижения горючести полимерных материалов с использованием антипиренов различной природы

Горение и затухание полимерных материалов является сложным физико-химическим многостадийным процессом. На снижение горючести полимеров наряду с основным фактором – химическим строением макромолекулы – влияют и способ подвода тепла, и состав паров и газов окружающей среды, и многие другие факторы, вплоть до формы образца полимера, подвергаемого испытаниям [15].

Чтобы снизить горючесть полимеров, необходимо: 1) ингибирование реакций в газовой фазе путем уменьшения скорости газификации полимера и количества образующихся горючих продуктов; 2) снижение тепло- и массообмена между конденсированной и газовой фазами; 3) ингибирование радикалоцепных процессов окисления органических соединений в конденсированной фазе при ее нагреве в пламени.

Подавить и замедлить горение полимеров возможно с использованием огнезащитных веществ, которые при нагревании плавятся, испаряются и разлагаются с образованием продуктов, способных разбавлять зону горения инертными газами и/или связывать активные частицы, ответственные за развитие процесса горения. Установить, какой из этих процессов вносит доминирующий вклад в ингибирование горения, возможно только при наличии сопоставительных данных эффективности огнезамедлительных систем с качественным и количественным анализом продуктов, распределяющихся между газовой и конденсированной фазами при термическом разложении и горении огнезащитных материалов [16 – 19].

В зависимости от химического строения, антипирены могут предотвращать и/или подавлять процессы горения путем химического, физического или комбинированного воздействия в газовой или конденсированной фазе. Они могут влиять на отдельные стадии высокотемпературного пиролиза, воспламенения и распространения пламени по ходу процесса горения [10, 20, 21].

Наиболее распространенным способом снижения горючести полимерного материала является введение антипиренов в процессе изготовления полимерных материалов. Существует деление антипиренов на инертные, химически активные (реакционноспособные) и аддитивные (механически совмещаются с полимерами с образованием однородной физической смеси и не вступают с ними в реакцию). При взаимодействии химически активных антипиренов с полимером образуется новый полимер, отличный от исходного по составу и химической структуре. Инертные антипирены не вступают в реакцию с полимером, но образуют с ним физически

однородную смесь; кроме того, это может влиять на физическую структуру полимерного материала [22 – 25].

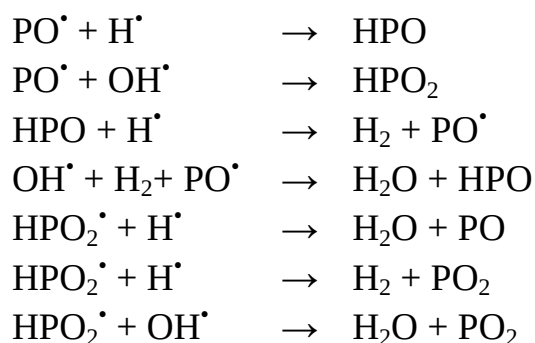
Для этой цели в основном используются галогенсодержащие соединения, поскольку они превосходно снижают воспламеняемость полимеров. Однако токсичность этих материалов ограничивает их использование в коммерческих применениях. Поэтому в настоящее время наблюдаются тенденции к использованию антипиренов многофункционального действия, затрудняющих воспламенение и снижающих скорость распространения пламени, дымообразующую способность и концентрацию образующихся токсичных продуктов горения и одновременно без существенного изменения физико-механических свойств композиций при переработке, повышая стабильность материалов при внешних воздействиях [26, 27].

Одним из перспективных направлений снижения горючести является фосфорилирование карбоцепных полимеров, повышенный интерес к которому объясняется тем фактом, что введение атома фосфора в боковые цепи макромолекул различных полимеров не только улучшает такие важные свойства исходных высокомолекулярных соединений, как огнестойкость, гидрофильность, термостабильность, но и позволяет получать полимерные материалы, способные к ионному обмену, сорбции ионов переходных металлов из растворов, а также синтезировать полимеры, обладающие окислительно-восстановительными свойствами и биологической активностью [15]. В следующем разделе ограничимся обсуждением основных типов фосфорсодержащих антипиренов.

1.4 Фосфорсодержащие антипирлирующие системы

Известны фосфорсодержащие антипирены в виде органических и неорганических соединений, такие как фосфины, соединения фосфония, оксиды фосфина, фосфонаты, красный фосфор, фосфиты и фосфаты. Обобщая, антипирены на основе фосфора можно разделить на два типа: аддитивные и реакционноспособные антипирены. Аддитивный тип обычно добавляется в полимерную матрицу путем физического перемешивания и не вступает с ним в

реакцию (например, красный фосфор), тогда как реакционноспособный тип вводится в полимерную цепь химической связью. Известно, что фосфорсодержащие соединения действуют преимущественно в конденсированной фазе путем формирования кокса на поверхности, предотвращая распространение пламени. В литературе также есть утверждения, что фосфор проявляет опосредованную активность на процессы, протекающие в газовой фазе, аналогично галогенсодержащим, через образование фосфорсодержащих продуктов: $\text{HPO}_2^\cdot$, $\text{PO}^\cdot$, $\text{PO}_2^\cdot$ и $\text{HPO}^\cdot$, поглощающих активные радикалы $\text{H}^\cdot$ и $\text{OH}^\cdot$ в соответствии со следующими реакциями: [9, 13, 22, 28, 29, 30 – 34].



Летучие соединения фосфора являются одними из лучших ингибиторов горения. Недавнее исследование показало, что фосфор при той же молярной концентрации в среднем в пять раз эффективнее брома и в 10 раз эффективнее радикалов хлора [9].

Хотя фосфорсодержащие антипирены также действуют в газовой фазе, преимущества этого механизма не полностью используются в коммерческих антипиреновых системах. Поэтому некоторые недавние исследования фосфорсодержащих антипиренов, сфокусированы на разработанных составах для использования эффекта синергизма между действием газовой фазы и конденсированной фазы. Новые материалы на основе фосфорсодержащих антипиренов термически и гидролитически стабильнее и находятся в активной разработке. Особый интерес представляют антипирены типа сомономеров, которые эффективно внедряются в полимерную сеть [35, 36].

Необходимо отметить, что конкретный механизм действия фторсодержащих антипиренов зависит от особенностей структуры полимера, химической природы и степени окисления атома фосфора, валентности и химических структур фрагментов, окружающих его [37]. Авторы работ [38, 39] показали, что химическая природа атома фосфора, имеющего насыщенную связь с углеродом/водородом, повышает его активность в газовой фазе, а химические связи фосфор-кислород усиливают его действие в конденсированной фазе.

В работах [40 – 42] указано, что фосфиноксиды являются слабыми промоторами образования кокса, но более активны в газовой фазе, чем другие фосфорсодержащие функциональные группы с более высокими степенями окисления, так как влияние коксообразования возрастает с повышением степени окисления и имеет более высокое значение при использовании фосфатов.

Лоренцетти с коллегами, изучая влияние окисления фосфинатов, фосфонатов и фосфатов, приходят к выводу, что степень окисления становится важной характеристикой, когда температура разложения антипирена происходит в том же температурном диапазоне, что и температурное разложение полимерной сетки [43].

Общепринято, что фосфорсодержащие антипирены значительно эффективны в кислородсодержащих или азотсодержащих полимерах, которые могут быть либо гетерополимерами, либо полимерами с этими элементами в боковых группах. Для определенных полимерных материалов антипирены на основе фосфорсодержащих соединений более специфичны, чем антипирены на основе галогенсодержащих соединений. Это относится к механизму действия в конденсированной фазе, где фосфорсодержащий антипирен реагирует с полимером и участвует в его обугливание [44, 45].

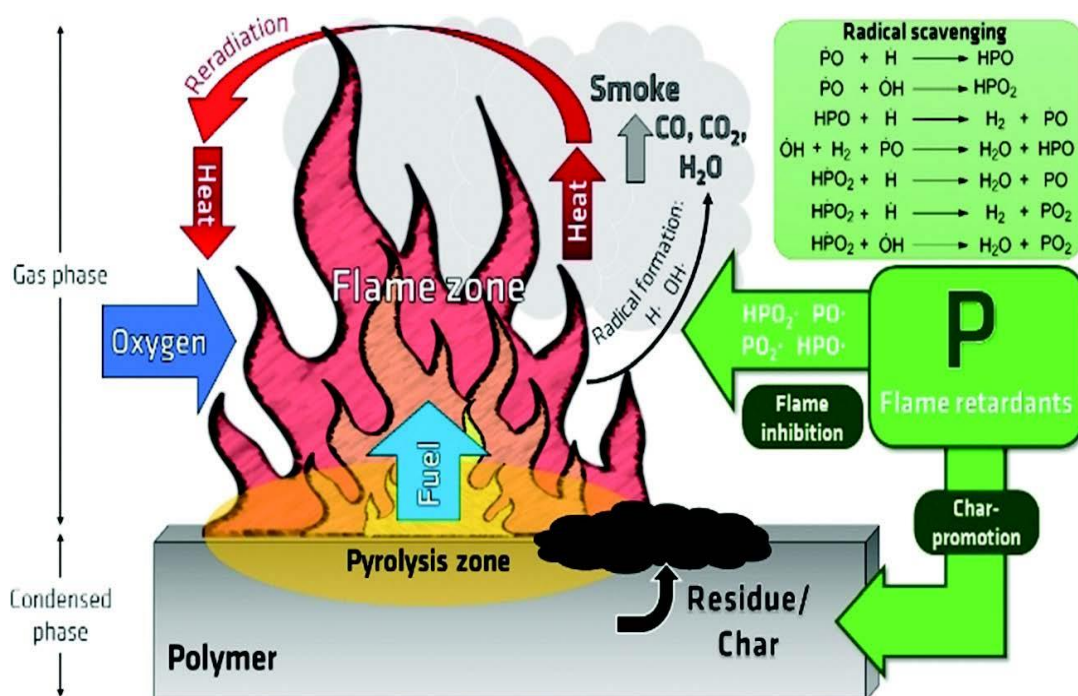


Рисунок 1.3 – Влияние степени окисления фосфора и его строения на область действия фосфорсодержащих антипиренов (41)

Введение фосфорсодержащих фрагментов в полимерные композиции является эффективным не только для снижения их горючести, но и для повышения адгезии, противокоррозионной стойкости и других полезных свойств. Только добавки на основе фосфора препятствуют тлению, т. к. фосфорсодержащие антипирены действуют на начальных стадиях процесса горения, предотвращая разогрев и вызывая дегидратацию полимера, ускоряя его коксование, поэтому они больше подходят для зоны пиролиза. Характеристики фосфорсодержащих добавок могут быть улучшены путем синтеза новых полифункциональных интумесцентных систем на основе фосфор-, бор-, азот-, галогенсодержащих соединений, при совместном введении которых в полимерные связующие наблюдается синергический эффект, заключающийся в реализации эффектов вспучивания и образования защитного коксового слоя с повышенными прочностными свойствами [26, 44, 46].

Комбинация азот-фосфорсодержащих (P-N) соединений является одним из наиболее многообещающих синергизмов для огнестойких систем [47 – 54].

Синергизм азот-фосфорсодержащих систем может ускорять формирование фосфорной кислоты и, следовательно, приводить к фосфорилированию продуктов разложения полимера. Связи Р-N более активны, чем связи Р-О в процессе фосфорилирования. Они удерживают фосфор в конденсированной фазе, образуя сшитые сетки, способствующие более интенсивному коксобразованию. Синергизм азот- и фосфорсодержащих антипиренов не является общим фактором, а зависит от природы фосфорных - азотных антипиренов, а также от химической структуры стабилизируемого полимера [55 – 57].

1.5 Фосфорсодержащие антипирены для эпоксидных смол

Фосфорсодержащие соединения считаются одними из самых распространенных экологически чистых материалов для придания огнезащитных свойств полимерам, в том числе эпоксидным смолам [58, 59 – 66]. Это объясняется тем, что фосфорсодержащие антипирены могут использоваться и в этом случае как в виде добавок, которые не вступают в химические реакции с полимерным материалом на этапе его переработки в изделие, а также в виде реакционноспособных соединений, участвующих в химической реакции формирования полимера [67].

В последние годы фосфорсодержащие антипирены были предложены для постепенной замены галогенсодержащих антипиренов благодаря их хорошим огнезащитным свойствам и, что немаловажно, лучшей экологичностью [68 – 76]. Последние достижения в области изучения полимерных композиций на основе фосфорсодержащих эпоксидных смол будут рассмотрены ниже.

1) Аддитивные фосфорсодержащие антипирены для эпоксидных смол

Аддитивные фосфорсодержащие антипирены включают разнообразные типы неорганических и органических соединений, такие как красный фосфор, тригидрат оксида алюминия, тригидрат оксида алюминия с красным фосфором, диэтилфосфинаты алюминия, оксиды фосфора, ароматические фосфаты и др. [77, 78].

Красный фосфор, давно известный и очень эффективный антипирен, в основном используется в полиамидах, поликарбонатах и полиэфирах, где характеристики самозатухания составляют V-0 по UL-94, однако указанные показатели могут быть достигнуты при введении антипирена в количестве менее 10 мас.%. Он нетоксичен и термически стабилен до 450 °С. В отличие от белого фосфора, красный фосфор не является самовоспламеняющимся. Он имеет полимерную форму элементного фосфора, который может разрушаться в процессе пожара с образованием молекул P_2 , которые являются активными частицами в газовой фазе. Основной недостаток красного фосфора – в образовании высокотоксичного фосфина в результате реакции с влагой, что является прямым результатом его плохой гидролитической термостабильности, поэтому важно обеспечить подходящую стабилизацию и инкапсуляцию. Поскольку красный фосфор имеет собственный цвет, конечные продукты могут быть окрашены. Красный фосфор показывает относительно слабые огнезащитные эффекты в углеводородных полимерах (например, полиолефинах или полистироле). Считается, что в этих полимерах красный фосфор деполимеризуется с образованием белого фосфора P_4 , который улетучивается и обеспечивает газофазное действие [9, 77].

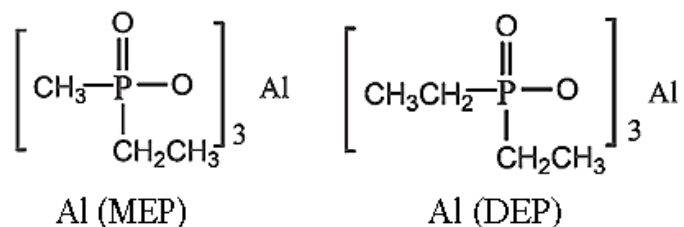
В настоящее время фосфорсодержащие добавки широко применяют для получения полимерных материалов с определенным комплексом технологических, физико-механических свойств и снижения их стоимости. Этот тип антипиренов считается инертным, поэтому его можно хранить, транспортировать и обрабатывать с минимальным риском для безопасности. Таким образом, аддитивные добавки имеют наибольшую долю рынка в огнезащитной промышленности, однако они нежелательны в нескольких направлениях применения с эпоксидными смолами (например, в электрических и электронных применениях), где тетрабромбисфенол А (ТББФА) по-прежнему остается непревзойденным. Это связано с тем, что фосфорсодержащие нерекционноспособные соединения проявляют крайне нежелательные побочные эффекты, препятствующие их широкому использованию. Например, трифенилфосфат (ТРР) показывает хорошие огнезащитные свойства, но

пластифицирует эпоксидную матрицу и, следовательно, влияет на физические свойства отвержденной смолы. Высокая полярность фосфоркислородсодержащих антипиренов может привести к агломерации частиц в процессе отверждения и, следовательно, к неоднородному распределению антипирена в композите. Разделение фаз отрицательно влияет на физические и электрические свойства (утечка тока) отвержденной эпоксидной смолы [79].

В последнее время некоторые исследователи попытались использовать синергетический эффект антипиренов для снижения содержания гидроксидов металлов. Результаты экспериментов показали, что гидроксиды металлов могут использоваться в качестве синергистов с антипиренами на основе фосфора (например, фосфинатами металлов), которые уже привели к получению некоторых коммерческих антипиренов, например, диалкилфосфинатов на основе солей металлов [77, 79].

В ряде работ [77, 79 – 82] были использованы алюминиевые, кальциевые и цинковые соли алкилфосфоновых кислот в качестве замедлителей горения полимерных материалов. Было обнаружено, что фосфиновые соли металлов характеризуются высоким содержанием фосфора, хорошей термостойкостью и низким влагопоглощением.

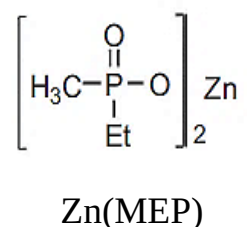
В работе [83] диэтилфосфинат алюминия Al(DEP) и метилэтилфосфинат алюминия Al(MEP) были добавлены к эпоксидной смоле на основе бисфенола А и было проведено сравнительное исследование их влияния на огнестойкость.



Результаты показали, что Al(MEP) и Al(DEP) обладают сильным огнезащитным действием на эпоксидную смолу, а низкая дозировка (15 мас.%) достаточна для достижения важного критерия UL 94 V-0. Кислородный индекс

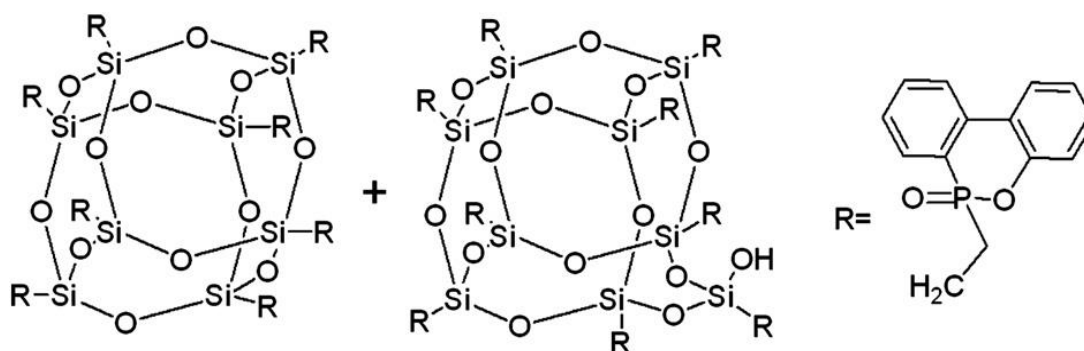
композитов увеличивается с количеством наполнителя (содержание фосфора) и достигает 32,2% для 15 мас.% Al(MEP) и 29,8 для 15 мас.% Al(DEP). Образование кокса и модуль упругости композитов также улучшаются за счет добавления обоих наполнителей. Однако прочность на изгиб всех композитов снижалась с увеличением дозировок наполнителя. По сравнению с Al(DEP), Al(MEP) продемонстрировал лучшие огнестойкие характеристики, но более низкие свойства полимерных материалов на изгиб.

Более того, в работе [84], эпоксидные смолы на основе бисфенола А, наполненные метилэтилфосфинатом цинка Zn(MEP), показали более низкое значение кислородного индекса, но более высокую температуру разложения ($T = 406\text{ }^{\circ}\text{C}$), чем у диэтилфосфината алюминия Al(DEP).



В последние годы интенсивно исследуются системы, сочетающие фосфор и кремний. Концепция состоит в том, что в процессе горения фосфор способствует образованию защитного коксового слоя, тогда как кремний не только увеличивает термическую стабильность такого кокса, но также ограничивает проникновение воздуха и тепла в полимер, образуя защитный слой диоксида кремния. Следовательно, ожидалось, что включение обоих элементов успешно объединит эти два явления в эффективный механизм замедления горения (возможно, синергетический) [79, 80].

Авторы работы [85] приготовили серию огнестойких эпоксидных смол с использованием нового полиэдрического олигомерного силсесквиоксана в сочетании с 9,10-дигидро-9-окса-10-фосафенантрен-10-оксидом (DOPO-POSS) в качестве аддитивного антипирена, схема реакции приведена ниже.



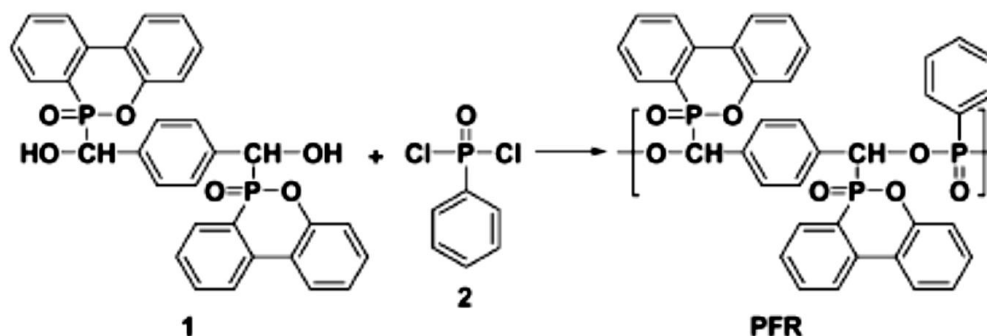
Результаты показали, что эпоксидные смолы с добавлением 2,5% мас. антипирена имеют лучшую огнезащищенность: были получены КИ 30,2% и оценку UL-94 V-1. Характеристики огнестойкости ухудшались, когда содержание антипирена увеличивалось с 3,5 до 10 мас. %.

В работе [86] синтезировали слоистый фенилфосфат циркония (ZrPP) с помощью смешанной сольвотермической технологии и включили его с полиэдрическим олигомерным силсесквиоксаном (POSS) в эпоксидную смолу для получения огнезащитных нанокомпозитов. Было обнаружено, что введение полиэдрического олигомерного силсесквиоксана снижает пиковое значение скорости тепловыделения, а добавление фенилфосфата циркония увеличивает время воспламенения. Кроме того, фенилфосфат циркония и полиэдрический олигомерный силсесквиоксан проявляют синергетический эффект в улучшении огнестойкости и термической стабильности. Введение полиэдрических олигомерных молекул силсесквиоксана в фенилфосфат циркония улучшило диспергирование системы и наноусиление композита.

Известно, что ароматические фосфаты, такие как трифенилфосфат (ТФФ), увеличивают огнезащитные свойства, но недостатком ароматических фосфатов является то, что они ухудшают гидролитическую стабильность и часто вызывают потерю прозрачности при смешивании с полимером. Таким образом, они в основном используются в качестве синергистов в сочетании с мостиковыми ароматическими фосфатами (например, резорцинат бис дифенилфосфата). Из-за своей сферической формы ТФФ, который является типичным пластификатором, оказывает негативное

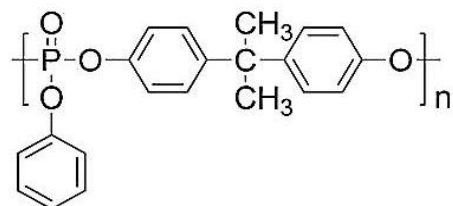
влияние на физические свойства отвержденного полимера. По сравнению с ароматическими фосфатами мостиковые ароматические дифенилфосфаты нашли широкое применение помимо эпоксидных смол [77].

Авторы работы [87] синтезировали новый фосфорсодержащий антипирен PFR для эпоксидной смолы бисфенола А, используя 9,10-дигидро-9-окса-10-фосафенантрен-10-оксид (DOPO) **1** и фенилфосфоновый дихлорид **2**.



Результаты показали, что введение 1 мас.% фосфора было достаточно для увеличения значения КИ примерно до 30%. Более того, общая скорость тепловыделения огнестойких эпоксидных смол уменьшается до 45% и успешно проходят испытания на горючесть по UL-94 V-0. Кроме того, фосфоркислородная связь в молекулярной цепи фосфорсодержащего антипирена может способствовать совместимости и адгезии с матричной смолой, что чрезвычайно увеличивает огнестойкость эпоксидной смолы.

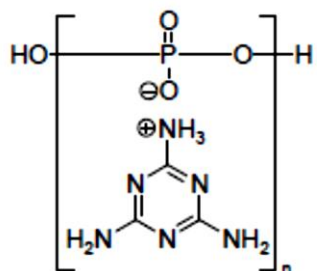
В работе [88] был синтезирован фосфорсодержащий антипирен в присутствии оксихлорида фосфора (POCl_3), фенола и бисфенола А для улучшения огнестойкости эпоксидных смол.



Включение 20 мас.% полученного антипирена обеспечило оценку UL-94 V-0, поддерживало значения температуры стеклования на уровне и наблюдалось

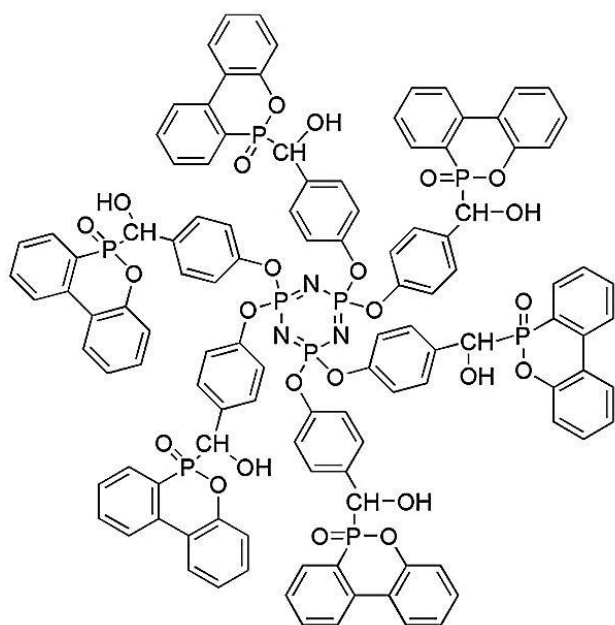
небольшое повышение ударной вязкости. Полученные эпоксидные композиты способствовали увеличению образования кокса и значительно снижали пиковое значение скорости тепловыделения и общего тепловыделения.

Следующая система включает полифосфат меламина, который в основном используется в сочетании с другими антипиренами, такими как фосфинаты металлов, гидроксиды металлов и фосфаты.



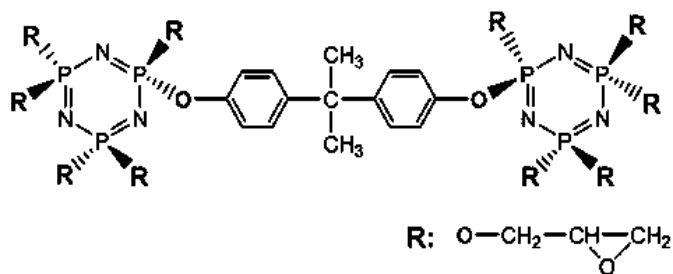
Структура меламина характеризуется хорошей термической стабильностью и низким влиянием на температуру стеклования (T_g). Под воздействием тепла соединения меламина эндотермически разлагаются и выделяют газообразные соединения азота (например, аммиак), которые разбавляют кислород и горючие газы в пламени. Часто фосфорная кислота также образуется как продукт разложения и способствует образованию кокса изолирующего на поверхности полимера [77]. В работах [89, 90] изучали включение бората цинка, борной кислоты и оксида бора в эпоксидную смолу, содержащую красный фосфор. Результаты показывают полезные и синергетические эффекты соединений бора с другими антипиренами, что в конечном итоге снижает необходимое общее количество антипирена в эпоксидной матрице. Соединения бора показали положительный эффект за счет увеличения выхода кокса в конденсированной фазе.

В работе [91] был успешно синтезирован новый азот-фосфорсодержащий антипирен аддитивного типа на основе гекса-хлорциклотрифосфазена, 4-гидроксibenзальдегида и 9,10-дигидро-9-окса-10-фосафенантрен-10-оксид (DOPO) следующей структуры.



В диглицидиловый эфир бисфенола А вводили полученный антипирен и 4, 4'-диамино-дифенилсульфон был использован в качестве отвердителя для приготовления системы огнестойких эпоксидных смол. Результаты исследования показали, что система огнестойкой эпоксидной смолы имеет значение КИ 31% и успешно достигает V-0 (UL-94) с содержанием фосфора 1,2 мас. %.

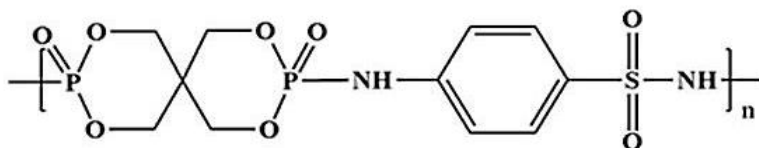
Авторами работы [92] был синтезирован новый вид фосфорсодержащего антипирена на основе эпоксидной смолы, используя гексахлорциклотрифосфазен, бисфенол-А и глицидол.



При добавлении 20 мас. % от полученного эпоксидного композиционного материала к диглицидиловому эфиру бисфенола А все исследованные системы достигли классификации V-0. Кроме того, КИ постепенно увеличивался во всех системах до 40% с увеличением содержания фосфазена.

Авторы [93] разработали новую стратегию приготовления макромолекулярного спироциклического вспучивающегося антипирена

полисульфонамида пентаэритритолбисфосфоната на основе пентаэритрита, POCl_3 и сульфаниламида.



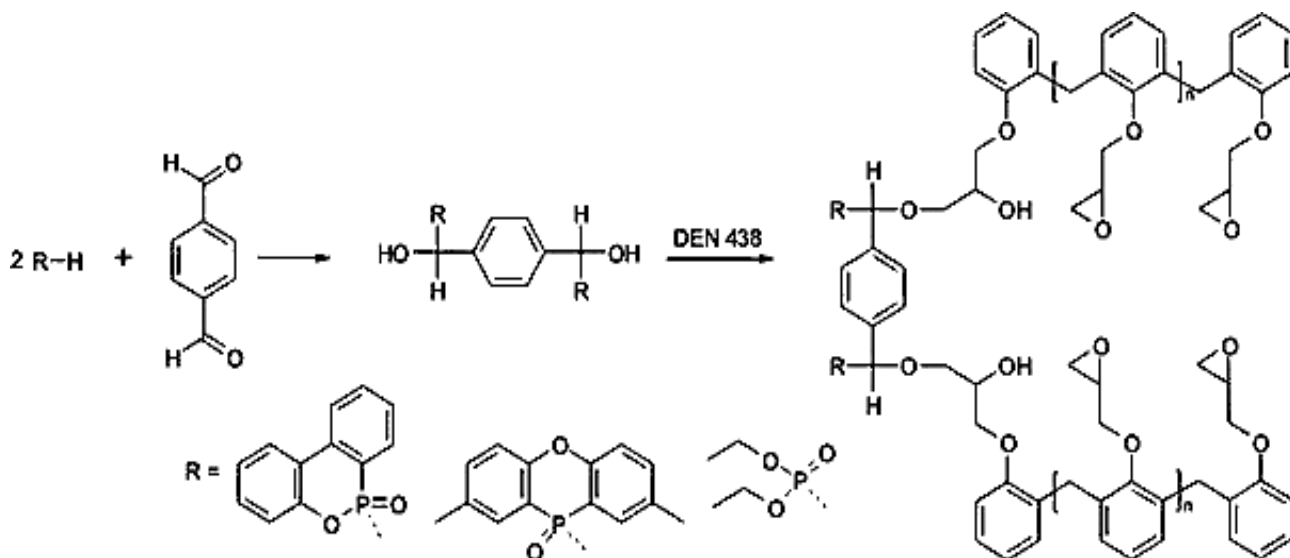
Результаты исследований показали, что введение 8 мас.% приготовленного антипирена значительно улучшило огнестойкие характеристики композита, с уменьшением пикового значения скорости тепловыделения на 43,5 % и общего тепловыделения на 28,6 % и со снижением общего дымовыделения на 30,0 %. Кроме того, композиционные материалы достигают значения КИ 30,3 % и успешно проходят испытания на горючесть по UL-94 V-0.

2) Реакционноспособные фосфорсодержащие антипирены для эпоксидных смол

Известно, что композиции огнезащитных эпоксидных смол с аддитивными (инертными) добавками имеют более низкие физико-механические свойства, чем у модифицированных смол с реакционноспособными добавками; поэтому во многих случаях предпочтительным является использование реакционноспособных сомономеров. Несмотря на свои недостатки, аддитивные антипирены доминируют на рынке, поскольку большинство доступных реакционноспособных решений очень сложны и дороги. Реакционноспособные фосфорсодержащие антипирены встраиваются в структуру полимерной матрицы либо при синтезе, либо при процессе сшивания, либо в обоих случаях. До сих пор существовало лишь ограниченное количество промышленных реакционноспособных антипиренов на основе фосфора, поэтому он вызывает постоянно растущий интерес со стороны академического сообщества [44, 77, 94 – 98].

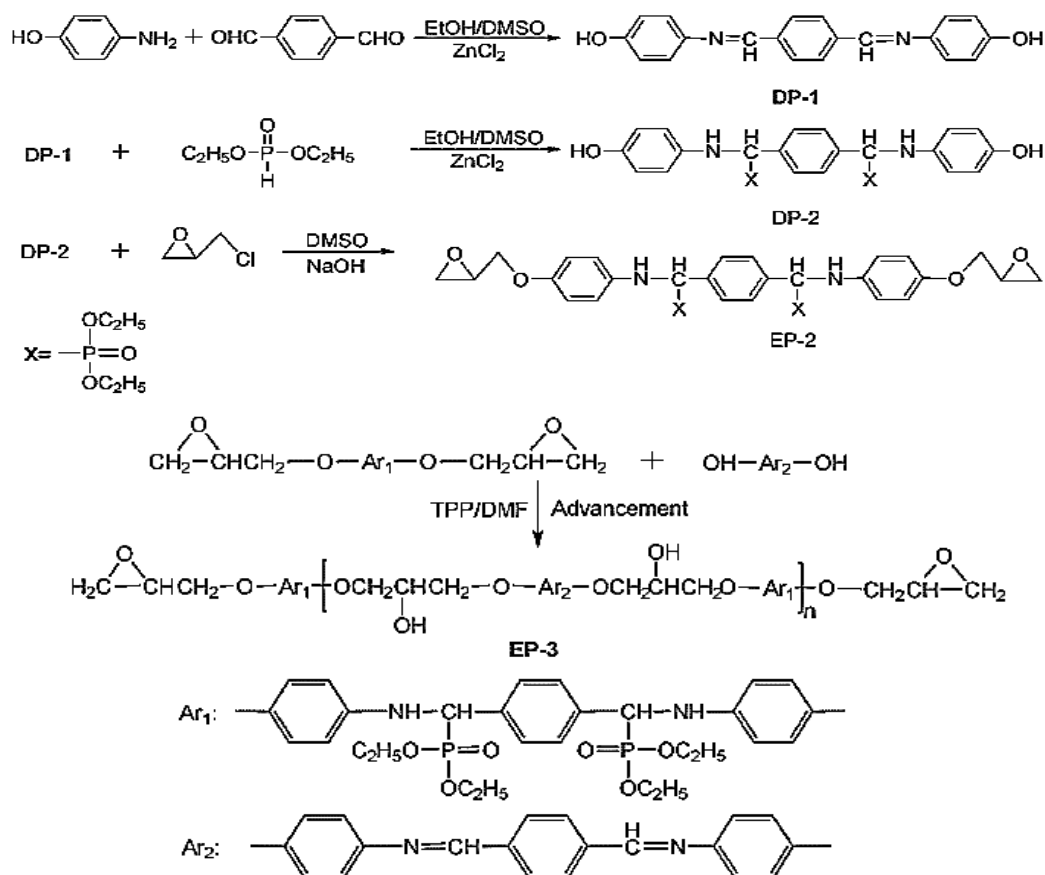
Действительно, существует несколько способов включения реакционноспособных фосфорсодержащих фрагментов в эпоксидную группу. Фосфорорганические группы, содержащие связи Р-Н, обладают способностью реагировать с эпоксидными кольцами, так что такие реакции можно применять для присоединения гидрофосфонатов или гидрофосфинатов к эпоксидной смоле. Наиболее интересным примером этого реакционноспособного типа является 9,10-дигидро9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксид (DOPO) [35, 8, 77, 99 – 101]. Однако реакционная способность этих монофункциональных фосфинатов приводит к снижению функциональности эпоксидной смолы, и, таким образом, плотность сшивания внутри отвержденной смолы снижается. Поэтому многие работы по реакционноспособным антипиренам были сосредоточены на связывании DOPO с эпоксидными смолами, содержащими активные группы, такие как -ОН, -NH₂ или -NH- для использования их в качестве многофункциональных антипиренов, чтобы предотвратить снижение функциональности эпоксидной смолы [8, 77, 79, 99, 102 – 105].

Авторы работы [102] синтезировали два новых антипирена на основе эпоксидного новолака, терефталдигида (TDA) и 9,10-дигидро9-окса-10-фосфафенантрен-10-оксида (DOPO) и двух его производных, которые могут быть представлены схемой:



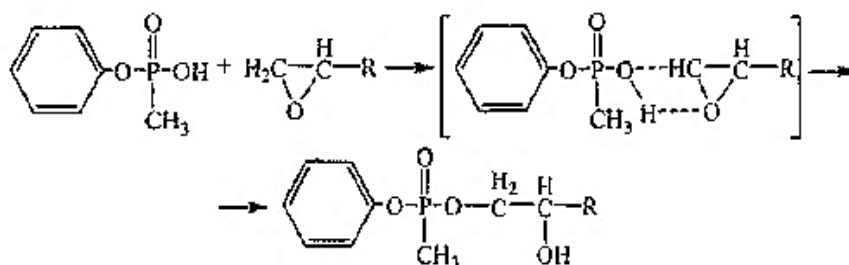
Полученные огнестойкие эпоксидные смолы были отверждены 4,4'-диаминодифенилметаном (DDM) и 4,4'-диаминодициклогексилметаном (РАСМ), и отвержденные полимеры соответствовали требованиям стандартов UL 94 V0 и КИ до 33 % об. при содержании фосфора от 1,0 – 1,7 %. Модифицированные смолы показали увеличение коксообразования по сравнению с немодифицированной смолой. Тем не менее, огнезащитные смолы по-прежнему имеют несколько более низкую температуру стеклования (T_g) по сравнению с эпоксидной смолой без антипиренов. Многофункциональность этих эпоксидных смол не позволяет полностью преодолеть эффект потери функциональности, что приводит к более низкой скорости сшивания и снижению T_g .

Авторы [106] также показали, что можно использовать активную связь Р-Н гидрофосфонатов для создания реакционноспособных фосфорсодержащих антипиренов (EP2 и EP3), содержащих фосфонатные и иминные группы C=N. Синтез проводился в три этапа по следующей схеме:

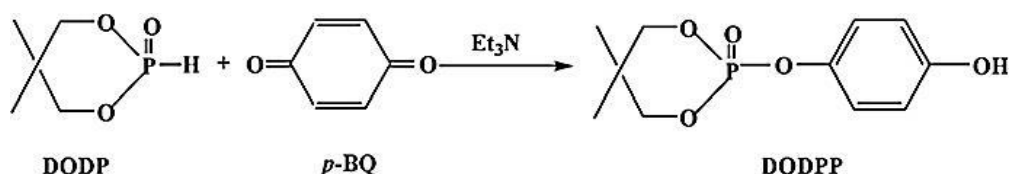


Результат испытаний материалов показывает более высокую термостойкость и более высокое значение T_g при использовании соединения ЕР-3. Продукты, содержащие ЕР-3, также образуют больше остатков при высоких температурах и имеют более высокие значения КИ. Авторы объяснили, что эти результаты обусловлены включением иминной группы $C=N$ в структуру фосфорсодержащего антипирена ЕР-3.

Многочисленные исследования [58, 107 – 113] доказали, что можно использовать активную гидроксильную связь $P-OH$ для введения фосфорилирующих реакционноспособных антипиренов путем взаимодействия с эпоксидными группами. Как отметили авторы [15], в случае реакций фосфорсодержащих кислот с несимметричными окисями на примере фенолового эфира метилфосфоновой кислоты и глицидилметакрилата показано, что реакция проходит по $Ad2$ – механизму с образованием гидроксильной группы в β -положении. Реакция протекает по схеме:

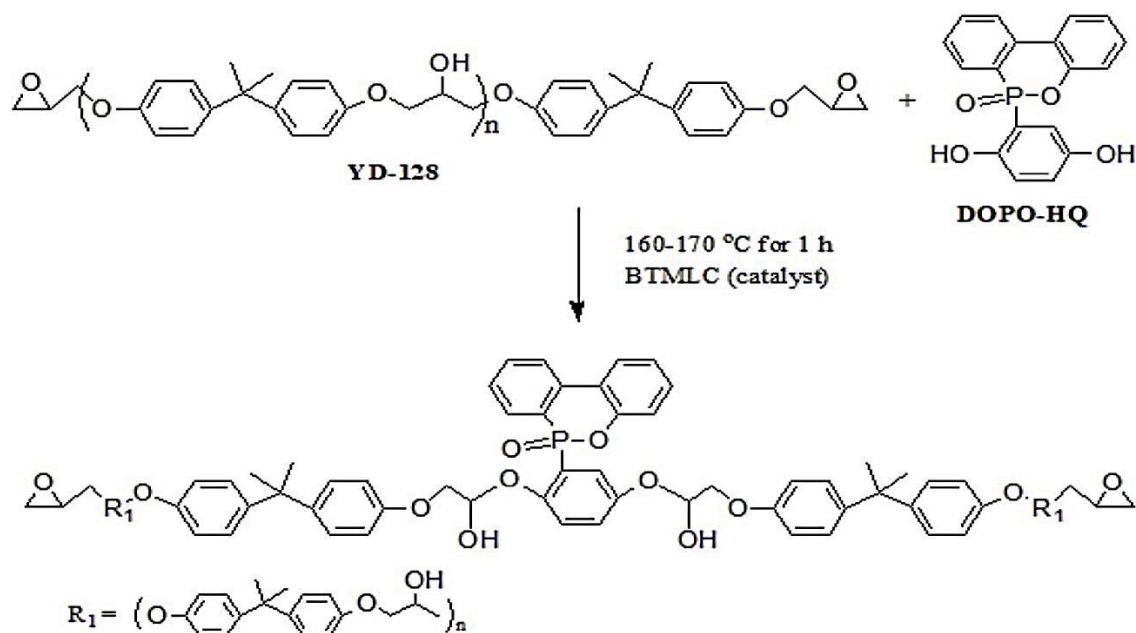


В работе [112], новый реакционноспособный фосфорсодержащий мономер 4 - [(5,5-диметил-2-оксид-1,3,2-диоксафосфоринан-4-ил) окси] фенол (DODPP) был успешно синтезирован из 5,5-диметил-2-оксид-1,3,2- диоксафосфоринана (DODP) и *p*-бензохинона (BQ) в соответствии со схемой, представленной ниже. Затем через гидроксильную группу, проводили реакцию диглицидилового эфира бисфенола А в различном мольном соотношении DODPP для создания олигомеров с различным содержанием фосфора.



Модифицированные эпоксидные смолы с содержанием фосфора 2,5 мас.% имели значение КИ 30,2 % и успешно достигли V-0 (UL-94). ДСК анализ показал, что температуры стеклования отвержденных эпоксидных смол снижались с увеличением содержания фосфора. Термогравиметрический анализ показал, что температура начала разложения и максимальная температура разложения снизились, в то время как выход кокса увеличился с увеличением содержания фосфора. Данные испытаний конкалориметрии подтвердили, что скорость тепловыделения и общее тепловыделение и средняя скорость потери массы значительно снизились для эпоксидной смолы, модифицированной 2,5 мас. % фосфора.

Различные количества соединения фосфора, содержащего дигидроксильную группу (10- (2,5-дигидроксифенил) -9,10-дигидро-9-окса-10-фосфатфенантрен-10-оксид, DOPO-HQ), реагировали с эпоксидной смолой по ниже представленной схеме, затем были отверждены с помощью отвердителя (дициандиамид, DICY) [58].



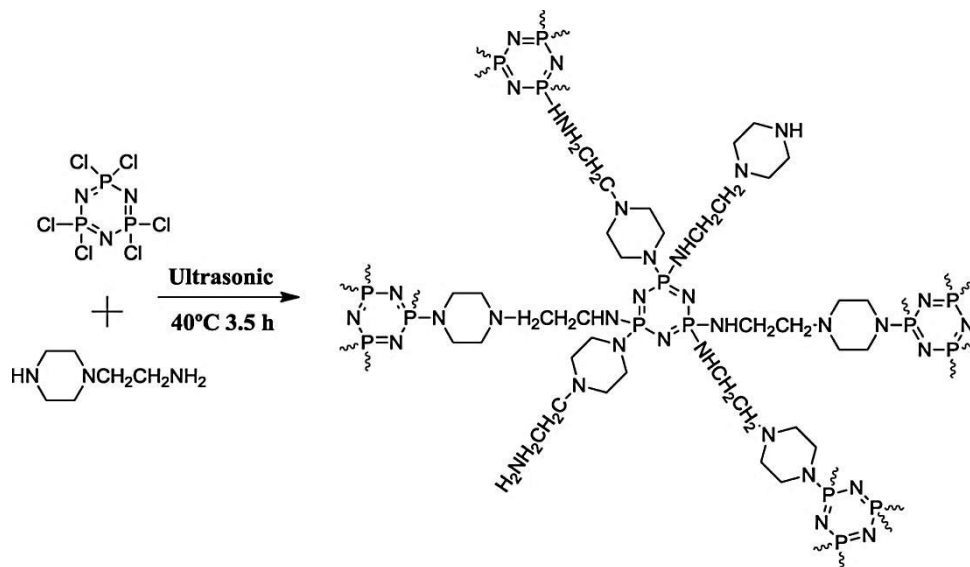
Результаты показали, что температура разложения, температура стеклования, ударная вязкость и значение КИ отвержденной эпоксидной смолы значительно увеличиваются с увеличением содержания соединений фосфора. Значение КИ отвержденной эпоксидной смолы, не содержащей фосфора, составляло 21,1 %, в то

время как значение КИ отвержденной огнестойкой эпоксидной смолы, содержащей 2,5 мас.% фосфора, составляло 30,0 %. Авторы считают, что причина этого увеличения связана с жесткими ароматическими кольцами, содержащими фосфор.

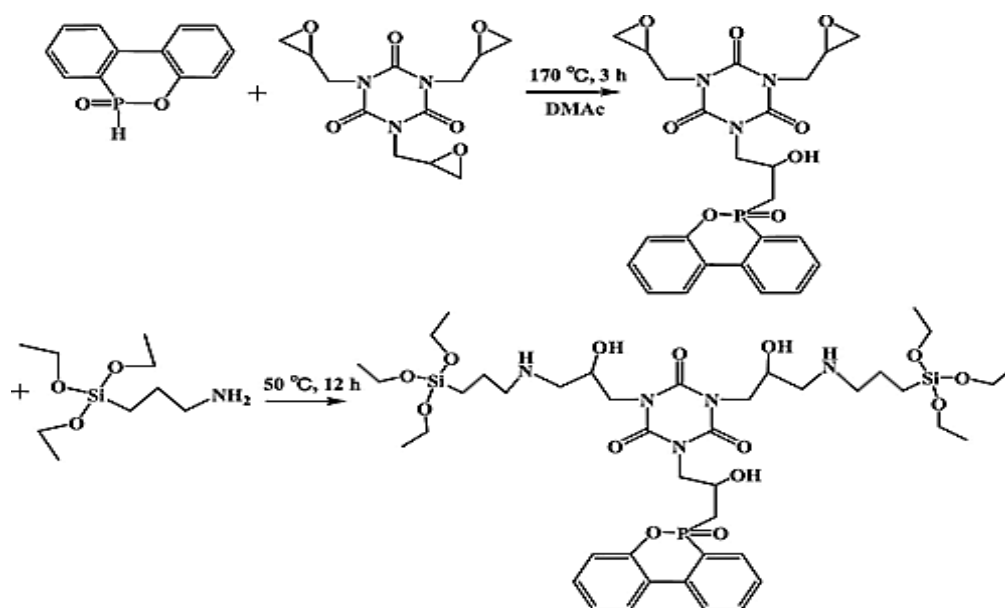
Как уже упоминалось, очень часто эффективность снижения горючести полимерных композиций с использованием фосфорсодержащих антипиренов усиливается в присутствии азотсодержащих соединений. Следовательно [114 – 120], циклотрифосфазеновая группа часто вводится в эпоксидные смолы для улучшения показателей огнестойкости в результате синергетического эффекта между фосфором и азотом в кольце.

В работе [121] новый антипирен, содержащий активные аминогруппы полифосфазена, был успешно синтезирован из N-аминоэтилпиперазина и гексахлорциклотрифосфазена, как показано на схеме ниже.

Авторы показали, что присутствие аминогрупп полифосфазена может ускорять разложение эпоксидной смолы при сравнительно низких температурах и приводить к образованию стабильного слоя полукокса, защищающего полимерную матрицу от возгорания, тем самым увеличивая количество полукоксового остатка при 800 °С. Результаты также показали, что температура стеклования композитов на основе эпоксидной смолы увеличивается с увеличением количества аминогрупп полифосфазена из-за присутствия активных аминогрупп. Более того, их механические свойства не ухудшились.



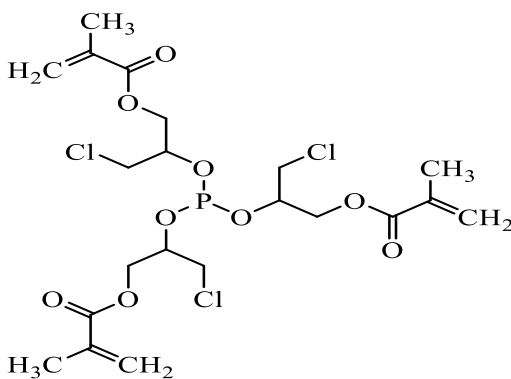
Синергетический эффект между фосфором, азотом и кремнием также изучался в действии реакционноспособных антипиренов. В работе [122] новый антипирен, содержащий фосфор, азот и кремний, был успешно синтезирован, на основе 1,3,5-триглицидилизоцианурата и ряда других соединений, содержащих пентавалентный фосфор, по представленной ниже схеме.



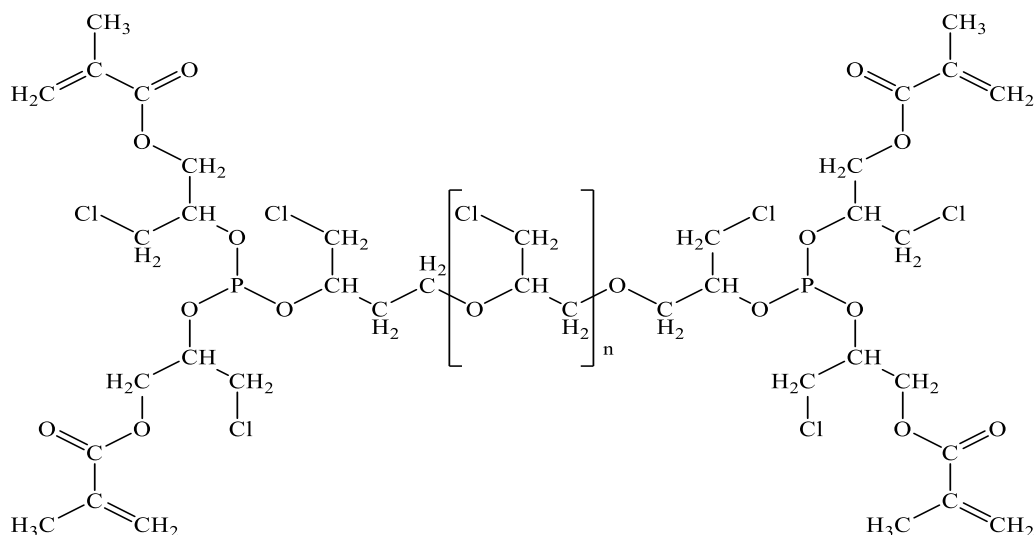
Результаты термогравиметрического анализа показали, что после введения полученного антипирена, отвержденная эпоксидная смола сохраняла хорошую термостойкость с минимальной начальной температурой разложения 337,6 °С, а выход кокса значительно увеличился в процессе термического разложения эпоксидных термореактивных материалов. Кроме того, с добавлением 25,0 мас.% антипирена (1,05 мас.% содержания фосфора) значение кислородного индекса отвержденной эпоксидной смолы увеличилось до 33,4 %, а также был достигнут перевод материала в категорию негорючих (UL 94, V-0 FR). Авторы подтвердили, что синергетический эффект фосфора, азота и кремния играет отличную роль в огнестойкости как в газовой, так и в конденсированной фазах. Кроме того, хорошо сохраняются механические и динамические свойства отверждающейся эпоксидной смолы.

Авторы монографии [15] также отметили, что присоединение кислот и хлорангидридов фосфорорганических кислот к непредельным соединениям, содержащим эпоксициклы, является перспективным методом получения фосакрилатов в промышленных масштабах. Этот метод отличается доступностью сырья, простотой технологического оформления, мягкими условиями синтеза, отсутствием побочных продуктов или их незначительным количеством и высокими выходами целевых продуктов.

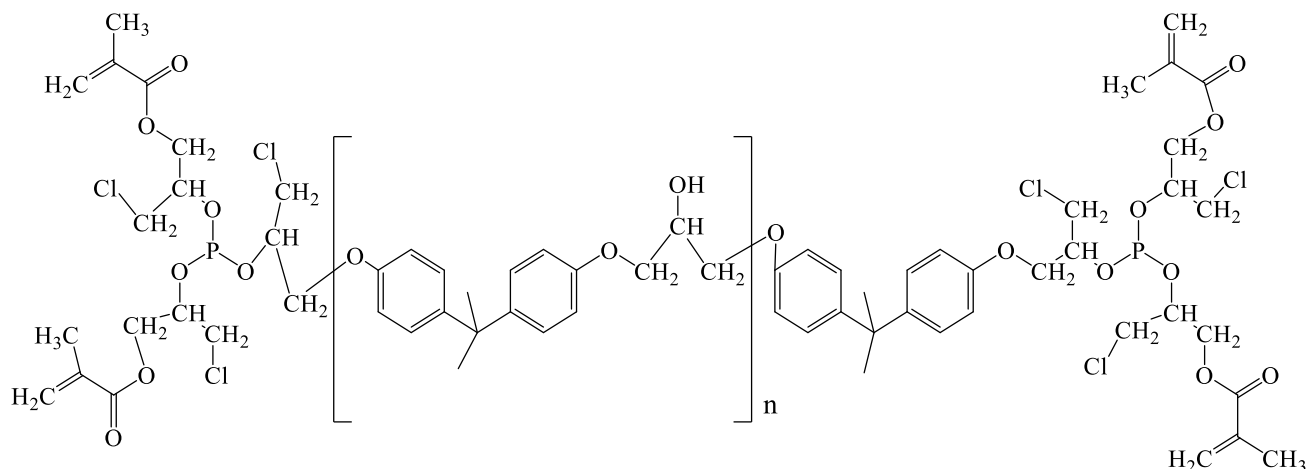
В последнее время авторы работ [44, 123–127] синтезировали серию новых термо- и термостойких фосфорсодержащих полимеров один трехфункциональный (ФПС-1) и два четырехфункциональных (ФПС-2) и (ФПС-3) с использованием трихлорида фосфора и глицидилметакрилата, а также эпоксидных смол Э-181 и ЭД-20.



ФПС-1



ФПС-2



ФПС-3

Кроме того, дериватографическими исследованиями установлено, что алифатический спейсер в структуре ФПС увеличивает температуру потери массы 5 % массы на 7 °С, а ароматический – на 49 °С, увеличивая коксовый остаток с 29 до 34% мас. и 44 % мас соответственно. Кислородный индекс сшитых полимеров, содержащих ароматический спейсер, равен 27.

В связи с вышеизложенным, исходя из анализа представленных научных публикаций, связанных с синтезом и применением трудно горючих материалов и полимерных композитов на их основе, показано, что реакционноспособный подход работает лучше, чем аддитивный. Таким образом, разработка и синтез новых реакционноспособных соединений, в том числе фосфорсодержащих, является перспективным направлением для получения не только реакционных антипиренов, но самостоятельных соединений, обладающих хорошими тепло- и термостойкими характеристиками, низкими показателями тепло- и дымообразования. Что касается выбора химической функциональности и реакционной способности, то по результатам обзора представляется перспективным расширение направлений использования трихлороксида фосфора совместно с соединениями оксиранового и бисоксиранового ряда различной структуры. Представляется перспективным получение фосфорсодержащих олигомеров сложных эфиров (мет)акрилового ряда на

основе рассмотренной сырьевой базы и получение на их основе полимеров с пониженной горючестью. Чтобы преодолеть проблемы хрупкости отвержденных фосфорсодержащих соединений, предлагается возможность введения спейсера ароматического и алифатического строения, чего раньше не проводилось.

Таким образом, целью данного исследования стали синтез и изучение свойств новых фосфорсодержащих метакрилатов, содержащих алифатические или ароматические спейсеры, для получения материалов с пониженной воспламеняемостью и повышенными физико-механическими свойствами.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1 Характеристики объектов исследования

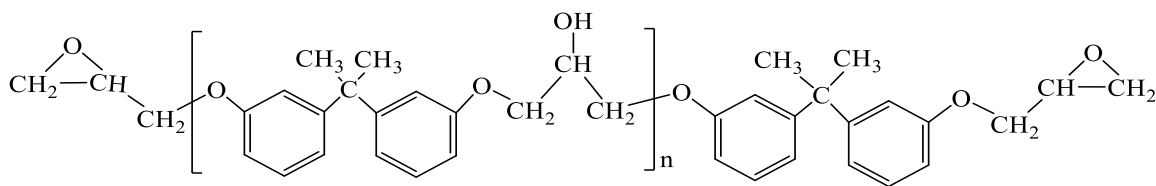
Для проведения исследований были использованы следующие вещества:

- **Трихлороксид фосфора POCl_3**

В работе использовали трихлороксид фосфора после двукратной перегонки: под вакуумом, при давлении $0,9 - 0,94 \text{ кгс/см}^3$ и температуре $40-45^\circ\text{C}$ и атмосферной с использованием дефлегматора. Чистота составила $99,9\%$.

- **Эпоксидная диановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84).**

Химическая структура:



Представляет собой прозрачную вязкую жидкость, с отсутствием механических примесей. Она является двухфункциональным эпоксидным продуктом на основе эпихлоргидрина и диглицидилового эфира дифенилолпропана. Характеристики ЭД-20 по ГОСТ 10587-84 представлены в таблице 2.1.

В данной работе использовалась промышленная смола компании производства ЗАО «ХИМЭКС Лимитед» (г. С.-Петербург), в которой предварительно определяли эпоксидное число, используемое для корректировки загрузок при синтезе фосфорсодержащих продуктов.

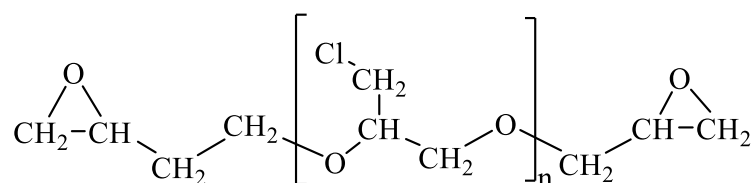
Таблица 2.1 – Характеристики Эпоксидной смолы ЭД-20

Внешний вид	Вязкая, прозрачная
Цвет по железокобальтовой шкале, не более	3
Массовая доля эпоксидных групп, %	20 – 22,5
Массовая доля иона хлора, %, не более	0,001
Массовая доля омыляемого хлора, %, не более	0,3

Массовая доля гидроксильных групп, %, не более	1,7
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,2
Динамическая вязкость, Па·сек, при (25±0.1),	13 – 20
Время желатинизации, часов не менее	8
Плотность при 25 °С, г/см ³	1,166
Молекулярная масса	390 – 430

• Эпоксидная смола Э-181 (ТУ 2225-606-11131395-2003).

Химическая структура:



Смола представляет собой низковязкую жидкость, получаемую взаимодействием эпихлоргидрина с водой. Предназначена для использования в качестве реакционноспособного модификатора и разбавителя высоковязких эпоксидных смол, используемых в заливочных композициях, клеях и связующих для стеклопластиков. Характеристики Э-181 представлены в таблице 2.2.

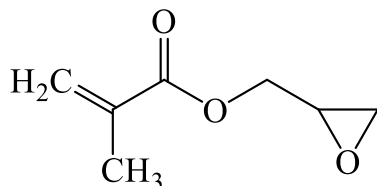
В работе использовали продукт компании ЗАО «ХИМЭКС Лимитед» (г. С-Петербург).

Таблица 2.2 – Характеристики смолы

Внешний вид	Низковязкая жидкость от светло-желтого до коричневого цвета
Массовая доля эпоксидных групп, %, не менее	25,0
Массовая доля омыляемого хлора, %, не более	10,0
Массовая доля иона хлора, %, не более	0,04
Массовая доля летучих веществ, %, не более	7,0
Динамическая вязкость, при 25 °С, Па·с, не более	0,07

- **Глицидилметакрилат (ГМА) (ТУ 2435-331-05842324-96)**

Представляет собой сложный эфир метакриловой кислоты и глицидола. Его характерным свойством является двойная функциональность, которая достигается благодаря наличию и метакриловых и эпоксидных групп. В основном используется для улучшения качества и достижения оптимальных эксплуатационных свойств лаков и красок, натуральных каучуков, латексов, герметиков, промышленных защитных покрытий, синтетических волокон, бумаги, термопластических материалов, структурных и ионообменных материалов, используемых в полиграфии, автомобилестроении, радиотехнике, микроэлектронике, биотехнологии и медицине.



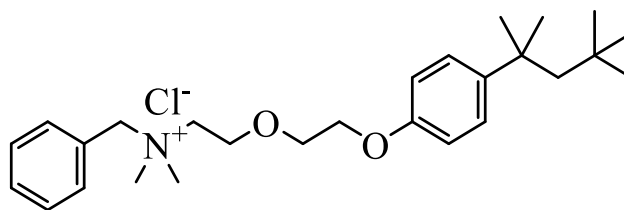
– Молярная масса	142 г/моль
– Плотность	1,08 г/см ³
– Температура плавления	-65 °С
– Температура кипения	189 °С
– Показатель преломления, (n _D ²⁰)	1,4505
– Растворимость в воде	2,57 % масс. (20 °С)
– Чистота	97.0%

- **Бензетония хлорид**

Химическое название: N,N-Диметил-N-[2-[2-[4-(1,1,3,3 тетраметил бутил) фенокси] этокси] этил] бензилметанаминия хлорид.

Белый порошок, хорошо растворимый в воде. В работе использовали продукт марки "Serva" производства компании Serva (Германия).

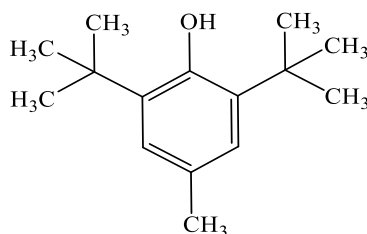
Химическая структура:



- **Агидол - 1 (2,6-ди-трет-бутил-п-крезол, ионол)**

Белый порошок с температурой плавления (69-73°C). Использовали продукт, содержащий основного вещества 99,8% по ТУ 2492-424-0572686-97.

Химическая структура:

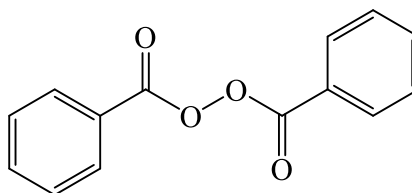


- **Пероксид бензоила (ПБ)**

В качестве инициатора радикальной полимеризации используется пероксид бензоила (ПБ), очищенный перекристаллизацией из изопропилового спирта при температуре 45°C.

Химическая формула: $C_{14}H_{10}O_4$

Химическая структура:

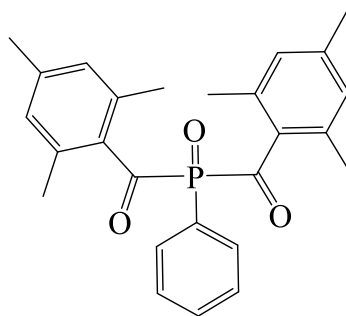


- **Бис(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфин-оксид (ВАРФО)**

В качестве фотоинициатора используется бис(2,4,6-триметилбензоил) фенил фосфин оксид (ВАРФО), представляющий собой порошок светло-желтого цвета.

Химическая формула: $C_{26}H_{27}O_3P$

Химическая структура:



2.2 Методики проведения анализов

• Определение эпексидного числа

Эпексидное число представляет собой количество эквивалентов эпексидных групп (в граммах) на 100 грамм органического вещества (%), определяется по ГОСТ Р 56752-2015, ГОСТ 12497-78 и [128].

Эпексидное число Э.Ч. (%) рассчитывали по формуле:

$$\text{Э.Ч.} = \frac{(a-b) \cdot k \cdot 0,0043 \cdot 100}{m},$$

где a – количество 0,1 н. раствора KOH, израсходованного на титрование HCl в холостом опыте, мл;

b – количество 0,1 н. раствора KOH, израсходованного на титрование несвязанного HCl в анализируемой пробе, мл;

k – поправочный коэффициент к титру 0,1 н. раствора KOH;

0,0043 – количество эпексидных групп, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора KOH, г;

m – навеска анализируемого вещества, г.

• Определение кислотного числа

Кислотным числом называют количество миллиграммов гидроксида калия (KOH), необходимого для нейтрализации свободных карбоновых кислот, которые содержатся в 1 г анализируемого вещества (мг KOH /1 г вещ.). Определение кислотного числа проводилось в соответствии с ГОСТ 31933-2012.

Кислотное число (К.Ч.) в мг KOH/г вычисляли по формуле:

$$\text{К. Ч.} = \frac{5,611 \cdot V \cdot k}{m},$$

где 5,611 – коэффициент для выражения кислотного числа в мг КОН/г при титровании раствором гидроокиси калия молярной концентрации 0,1 моль/л;

k – отношение действительной концентрации раствора гидроокиси калия к номинальной;

V – объем раствора гидроокиси калия молярной концентрации 0,1 моль/л, израсходованного на титрование, мл;

m – масса навески, г.

• **Определение бромного числа по бромид-броматному методу**

Бромное число характеризуется количеством ненасыщенных алифатических групп (олефинов) в углеводороде, определяется числом и количеством граммов брома, присоединившегося к 100 г исследуемого вещества (г Br_2 / 100 г) [128, 129]. Определение бромного числа проводили в соответствии с ГОСТ 8997-89.

Бромное число (г Br_2 /100г орг. вещества) определяли по формуле:

$$\text{Б. Ч.} = \frac{(B - A) \cdot 79,9 \cdot n}{m},$$

где A – объем тиосульфата натрия, пошедшего на титрование пробы вещества, мл;

B – объем тиосульфата натрия, пошедшего на титрование холостой пробы, мл;

79,9 – атомная масса брома;

n – нормальная концентрация тиосульфата натрия, моль/л;

m – масса исследуемого вещества, г.

• **Показатель преломления (n_D^{20})**

Показатель преломления фосфорхлорсодержащих изомеров определяли при 20 °С по ГОСТ 18995.2-73 с использованием универсального лабораторного рефрактометра ИРФ 454-Б2М.

- **Плотность (ρ 20 °C)**

Плотность фосфорхлорсодержащих изомеров измерили при 20 °C по ГОСТ 18995.1-73 с помощью пикнометра.

2.3 Методики синтезов реакционноспособных фосфорсодержащих олигомеров

По результатам анализа литературы и на основании собственных исследований, были разработаны способы синтезов фосфорсодержащих полимеризационноспособных олигомеров [130 – 135].

1) Синтез фосфорсодержащего полимеризационноспособного олигомера (А-1) три-[(1-хлорметил-2-метакрилокси)этокси] фосфата:

В четырёхгорлый реактор на 100 мл, снабжённый контактным термометром, механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, предварительно продутый сухим аргоном в течение 30 минут, загружали 10 г (0,065 моль) оксихлорида фосфора POCl_3 в присутствии в качестве катализатора 0,302 г (0,8 мас.% от суммы исходных реагентов) метилбензетония хлорида и ингибитора полимеризации 0,038 г (0,1 мас.% от суммы исходных реагентов) ионола. После чего в капельную воронку загружали 27,79 г (0,196 моль) глицидилметакрилата (ГМА). При постоянном перемешивании вели подачу реагентов через капельную воронку с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 65 °C. По окончании добавления ГМА полученную реакционную массу нагревали на водяной бане до 75 °C и выдерживали 5 часов при постоянном перемешивании. Затем реакционную массу вакуумировали в течение 60 минут при комнатной температуре и остаточном давлении 5 мм.рт.ст.

Получили 38,13г (100%) продукта, представляющего собой подвижную жидкость прозрачного цвета, хорошо растворимую в ацетоне и эфире. Результаты лабораторных исследований олигомера А-1 показали практически полное отсутствие

эпоксидных групп: Э.Ч.= 0,08%; плотность: $\rho = 1,2394 \text{ г/см}^3$; Кислотное число К.Ч.=24,6 мг КОН/г; показатель преломления: $n_D^{20} = 1,4783$.

Бромное число:

– практическое Б.Ч. = 82,08 г/100 г о.в,

– теоретическое Б.Ч. = 82,82 г/100г о.в.

Спектр ЯМР ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 6.25 – 6.05 (m, 3H), 5.70 – 5.53 (m, 3H), 5.18 (p, $J = 5.1 \text{ Hz}$, 1H), 4.94 (s, 1H), 4.41 (ddd, $J = 14.1, 10.3, 3.4 \text{ Hz}$, 1H), 4.38 (s, 3H), 4.38 – 4.19 (m, 1H), 3.84 – 3.64 (m, 6H), 1.97 – 1.87 (m, 8H), 1.16 (s, 1H).

Спектр ЯМР ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ 166.43, 166.41, 166.39, 165.98, 165.93, 135.80, 135.71, 135.49, 135.47, 135.45, 135.42, 135.38, 135.33, 127.33, 127.12, 127.09, 127.06, 126.94, 126.65, 126.62, 126.59, 126.11, 77.01, 76.48, 71.85, 70.74, 70.63, 68.16, 67.22, 65.09, 63.61, 63.57, 63.55, 62.80, 55.03, 49.33, 44.52, 42.42, 41.43, 41.28, 18.20, 18.16, 18.14, 18.12, 18.07, 18.03.

Спектр ^{31}P ЯМР (122 MHz, CDCl_3) δ 15.86, 16.42 – 14.18 (m), 3.57, 4.35 – 1.78 (m), 2.67, -3.52 (d, $J = 76.4 \text{ Hz}$), -8.05, -14.62, -15.23 (dq, $J = 85.3, 9.2 \text{ Hz}$), -21.93 – -25.17 (m).

В ИК-спектрах синтезированного соединения наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний C=O (1717 см^{-1}), C=C (1636 см^{-1}), R-O-R (1152 см^{-1}) и C-Cl (810 см^{-1}). Полное исчезновение полос поглощения, характерных для колебаний эпоксидного цикла, наблюдалось в области 910 см^{-1} и 860 см^{-1} .

2) Синтез фосфорсодержащего полимеризационноспособного олигомера (А-2) (((4-((1-(2-((бис((1-хлор-3-(метакрилоилокси)пропан-2-ил)окси) фосфин)окси)-3-хлорфенокси)-3-хлорпропан-2-ил) окси)-1-хлорбутан-2-ил) окси) фосфатидил)бис(окси))бис(3-хлорпропан-2,1-диил)бис(2-метакрилата):

В четырёхгорлый реактор на 100 мл, снабжённый контактным термометром, механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, предварительно продутый сухим аргоном в течение 30 минут, загружали 10 г (0,065 моль) оксихлорида фосфора POCl_3 в присутствии в качестве катализатора 0,31 г (0,8

мас.% от суммы исходных реагентов) метилбензетония хлорида и ингибитора полимеризации 0,039 г (0,1 мас.% от суммы исходных реагентов) ионола, и загружали 18,53 г (0,130 моль) ГМА в капельную воронку. При постоянном перемешивании вели подачу реагентов через капельную воронку с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 65 °С. По окончании добавления ГМА полученную реакционную массу нагревали на водяной бане до 70 °С, и выдерживали 3 часа при постоянном перемешивании. Затем в другой четырёхгорлый реактор загружали биоксиран Э-181 в количестве 10,27 г (0,033 моль), а получившийся полупродукт загружали в капельную воронку. После завершения добавления полупродукта из воронки, полученную реакционную массу нагревали на водяной бане до 75 °С и выдерживали 5 ч. при постоянном перемешивании. Далее полученный продукт вакуумировали в течение 60 минут при комнатной температуре и остаточном давлении 5 мм.рт.ст.

Получили 39,15 г (100%) продукта, представляющего собой подвижную жидкость прозрачного цвета, хорошо растворимую в ацетоне и эфире. Результаты лабораторных исследований олигомера А-2 показали практически полное отсутствие эпоксидных групп: Э.Ч.= 0,07%, $\rho = 1,2516$, г/см³, К.Ч.=25,5 мг КОН/г и $n_D^{20} = 1,4809$.

Бромное число:

– практическое Б.Ч. = 57,02 г/100 г о.в,

– теоретическое Б.Ч. = 58,4 г/100г о.в.

Спектр ЯМР ¹H (600 MHz, CDCl₃) δ , м.д. 6.17 – 5.97 (m, 34H), 5.65 – 5.44 (m, 34H), 5.14 (p, J = 5.2 Hz, 7H), 5.08 – 4.82 (m, 13H), 4.76 (s, 4H), 4.67 – 4.61 (m, 3H), 4.45 – 4.12 (m, 67H), 4.03 (dd, J = 9.6, 4.8 Hz, 11H), 3.91 (dt, J = 17.2, 8.6 Hz, 13H), 3.85 – 3.29 (m, 228H), 3.36 (d, J = 4.3 Hz, 10H), 3.36 (d, J = 4.3 Hz, 10H), 3.19 – 3.05 (m, 7H), 2.76 (dd, J = 4.9, 4.1 Hz, 5H), 2.61 – 2.56 (m, 5H), 1.94 – 1.84 (m, 102H).

Спектр ЯМР ¹³C (151 MHz, CDCl₃) δ , м.д. 167.12 (s), 167.01 – 166.41 (m), 166.41 – 166.18 (m), 166.00 (s), 135.80 (s), 135.44 (d, J = 9.4 Hz), 127.09 (d, J = 6.2 Hz), 127.01

– 126.67 (m), 126.37 (dd, $J = 71.4, 6.1$ Hz), 126.10 – 125.92 (m), 77.44 (s), 77.23 (s), 76.95 (d, $J = 21.0$ Hz), 71.08 (dd, $J = 31.5, 13.1$ Hz), 70.85 (s), 70.08 – 69.80 (m), 68.79 (d, $J = 18.9$ Hz), 67.52 (dd, $J = 122.7, 110.3$ Hz), 65.37 (s), 65.04 (s), 64.77 – 63.82 (m), 64.77 – 59.75 (m), 46.20 – 44.37 (m), 43.92 (s), 44.37 – 42.36 (m), 44.37 – 41.54 (m), 44.01 – 41.54 (m), 42.36 – 42.27 (m).

Спектр ^{31}P ЯМР (243 MHz, CDCl_3) δ , м.д. 16.33 – 15.47 (m), 4.42 (t, $J = 31.6$ Hz), 4.21 – 3.19 (m), 3.17 (s), -3.61 (dd, $J = 100.0, 14.2$ Hz), -14.74 (s), -15.22 (d, $J = 188.6$ Hz), -26.58 – -26.66 (m).

В ИК-спектрах синтезированного соединения наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ (1718 см^{-1}), $\text{C}=\text{C}$ (1636 см^{-1}), $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ (1152 см^{-1}) и $\text{C}-\text{Cl}$ (810 см^{-1}). Полное исчезновение полос поглощения, характерных для колебаний эпоксидного цикла, наблюдалось в области 910 см^{-1} и 860 см^{-1} .

3) Синтез фосфорсодержащего полимеризационноспособного олигомера (А-3) (((((((((2-гидроксипропан-1,3-диил) бис (окси)) бис (4,1-фенилен)) бис (пропан- 2,2-диил)) бис (4,1 -фенилен)) бис (окси)) бис (1-хлорпропан-3,2-диил)) бис (окси)) бис (фосфатидил)) тетракис (окси)) тетракис (3-хлорпропан-2,1-диил) тетракис (2-метилакрилата):

В четырёхгорлый реактор на 100 мл, снабжённый контактным термометром, механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, предварительно продутый сухим аргоном в течение 30 минут, загружали 10 г (0,065 моль) оксихлорида фосфора POCl_3 в присутствии в качестве катализатора 0,34 г (0,8 мас.% от суммы исходных реагентов) метилбензетония хлорида и ингибитора полимеризации 0,042 г (0,1 мас.% от суммы исходных реагентов) ионола. После чего в капельную воронку загружали 18,53 г (0,130 моль) ГМА. При постоянном перемешивании вели подачу реагентов через капельную воронку с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала $65\text{ }^\circ\text{C}$. По окончании добавления ГМА полученную реакционную массу нагревали на водяной бане до $70\text{ }^\circ\text{C}$, и выдерживали 3 ч. при постоянном перемешивании. Затем в другой

четырёхгорлый реактор загружали биоксиран ЭД-20 в количестве 13,75 г (0,033 моль), а получившийся полупродукт загружали в капельную воронку. После завершения добавления полупродукта из воронки, полученную реакционную массу нагревали на водяной бане до 75 °С, и выдерживали 5 ч. при постоянном перемешивании. Далее полученный продукт вакуумировали в течение 60 минут при комнатной температуре и остаточном давлении 5 мм.рт.ст.

Получили 42,63 г (100%) продукта, представляющего собой подвижную жидкость прозрачного цвета, хорошо растворимую в ацетоне и эфире. Результаты лабораторных исследований олигомера А-3 показали практически полное отсутствие эпоксидных групп Э.Ч.= 0,08%, К.Ч.=25,2 мг КОН/г, $\rho = 1,2851 \text{ г/см}^3$ и $n_D^{20} = 1,5142$.

Бромное число:

– практическое Б.Ч. = 97,92 г/100 г о.в,

– теоретическое Б.Ч. = 98,82 г/100г о.в.

Спектр ЯМР ^1H (600 MHz, CDCl_3) δ , м.д. 7.20 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 24H), 6.97 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 12H), 6.89 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 12H), 6.08 – 6.03 (m, 12H), 5.52 – 5.46 (m, 12H), 4.68 – 4.51 (m, 24H), 5.53 – 4.13 (m, 64H), 4.12 – 3.83 (m, 36H), 3.60 (dddd, $J = 12.4, 8.6, 4.2, 2.1 \text{ Hz}$, 18H), 1.96 (s, 35H), 1.82 (s, 3H), 1.73 (s, 35H).

Спектр ЯМР ^{13}C (151 MHz, CDCl_3) δ , м.д. 165.96 – 165.74 (m), 156.09 – 155.88 (m), 144.72 – 144.33 (m), 138.66 – 138.44 (m), 128.44 – 128.23 (m), 126.12 – 125.73 (m), 116.47 – 116.26 (m), 73.30 – 72.39 (m), 72.05 – 71.19 (m), 68.07 (s), 67.62 – 66.92 (m), 46.07 – 45.68 (m), 45.48 – 44.78 (m), 30.53 – 30.13 (m), 19.27 – 18.87 (m).

Спектр ЯМР ^{31}P (243 MHz, CDCl_3) δ , м.д. 16.39 – 15.71 (m), 4.63 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$), 4.46 (dd, $J = 20.0, 9.7 \text{ Hz}$), 4.32 (s), 4.14 (t, $J = 9.6 \text{ Hz}$), 3.98 – 3.35 (m), 3.25 (t, $J = 10.4 \text{ Hz}$), -3.64 (d, $J = 8.5 \text{ Hz}$), -3.80 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$), -14.52 (s), -15.49 (t, $J = 198.0 \text{ Hz}$), -27.04 (d, $J = 237.0 \text{ Hz}$).

В ИК-спектрах синтезированного соединения наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний C=O (1718 см^{-1}), C=C (1636 см^{-1}), R-O-R (1152 см^{-1}), P-O-C (1011 см^{-1}), P=O (1290 см^{-1}) и C-Cl (810 см^{-1}).

2.4 Приготовление полимерных композиционных материалов

Композиционные материалы готовили с применением вакуумной инфузионной технологии с использованием стеклоткани. В качестве связующего использовали синтезированные продукты А-1, А-2, А-3.

2.5 Методы исследования

- **ИК – спектроскопия**

ИК-спектры были записаны на спектрометре марки FT-801, «СИМЕКС» РФ.

- **Рентгенфлуоресцентный анализ (РФА)**

Для рентгенфлуоресцентных исследований использовали энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX-8000 (Shimadzu, Япония).

- **Хромато-масс-спектрометрия (ХМС)**

Хроматографические исследования выполняли с использованием прибора Agilent GC 7820A/MSD 5975 при следующих условиях: температура испарителя 250 °С, кварцевая капиллярная колонка 5 - MS длина – 30 м, диаметр – 0.25 мм; нагрев колонки – от 80 до 280 со скоростью 10 в минуту; температура квадруполя – 150 °С, источника – 230 °С; температура квадруполя – 150 °С, источника – 230 °С ионизация электронным ударом – 70 мЭВ.

- **ЯМР- спектроскопия**

В работе использовали спектрометр Varian Mercury Plus 300 МГц для регистрации сигналов протонного магнитного резонанса ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР и ^{31}P ЯМР.

- **Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК)**

Исследование дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) проводилось на DSC Netzsch Phoenix 204 F1 с системой охлаждения (Intracooler) в

диапазоне температур от комнатной до 200 °С (при скорости нагрева 1 °С/мин) в атмосфере аргона (расход аргона 30 мл/мин), а также дериватографе типа Паулик–Паулик–Эрдей фирмы "МОН" (Венгрия) в атмосфере воздуха в диапазоне температур (20-500 °С); определение термогравиметрических кривых осуществляли при скорости нагрева 10 °С/мин.

- **Динамический механический анализ (ДМА)**

Динамический механический анализатор DMA 242 E Artemis (NETZSCH Gerätebau GmbH, Германия) был использован для определения механических и структурных характеристик материалов под действием осциллирующей нагрузки при реализации заданной температурной программы. Конструкционное решение предполагает как широкий спектр и быструю смену измерительных геометрий, так и гибкую регулировку схемы нагружения образца и температурной программы.

Основными техническими характеристиками DMA 242 E Artemis являются: температурный диапазон от минус 170 до 605 °С, скорость нагрева/охлаждения – 0,01 – 20 °С/мин, диапазон нагрузки – $12 \pm (0,001 - 12)$ Н, диапазон деформации – 0-240 мкм, возможность проведения измерений в статической атмосфере воздуха и динамической атмосфере инертного газа – гелия и испытаний в режиме термомеханического анализатора (ТМА).

- **Электронно-микроскопические исследования**

Микроскопические исследования и элементограммы проводили с помощью электронного микроскопа Versa 3D DualBeam, производитель – компания FEI, США. Отвержденные образцы, аналогичные тем, которые использовались для динамического механического анализа, были разрушены, а затем перед наблюдением поверхность излома была покрыта проводящим слоем платины. Полученные образцы и исследовали в сканирующем электронном микроскопе. Испытания проводились в режиме высокого вакуума (HiVac) с использованием различных детекторов: вторичных, обратно-рассеянных и прошедших электронов

(ETD, CBS, STEM), которые позволяют получать изображения высокого разрешения (до 0,8 нм) для металлических, композиционных и порошковых материалов.

- **Метод термогравиметрического анализа (ТГА)**

Термогравиметрический метод позволяет определить термическую стабильность полимера и записать его температуру деструкции. В работе применяли прибор OD-102, Q-1500D («МОМ», Венгрия). На этом приборе одновременно проводится термогравиметрический (ТГА) и дифференциально-термический (ДТА) анализы по изменению массы образца при различных скоростях нагрева или в изотермическом режиме. Интервал температур программы обогрева 125, 250, 500, 1000, 1500°C.

В результате получают кривые зависимости потери массы образца от времени нагревания или от температуры (определение величин ТГ, ДТ, ДТГ).

- **Определение кислородного индекса**

Кислородный индекс используется для измерения минимальной концентрации кислорода в потоке смеси кислорода с азотом, которая поддерживает горение полимеров при температуре окружающей среды. Кислородный индекс определяли в соответствии с ГОСТ 21793-76 (при скорости газовой смеси 4 ± 1 см/с).

- **Испытания на статический изгиб**

Испытания на статический изгиб отвержденных полимерных материалов были проведены для определения изгибающего напряжения, относительной деформации и модуля по ГОСТ 4648-2014 с применением универсальной измерительной машины производства Zwick Roell (Германия) при скорости движения верхней опоры 5 мм/мин.

- **Испытания ударной вязкости**

Исследования отвержденных полимеров на ударную вязкость проводили по Изоду с надрезом посередине в соответствии с ГОСТ 4647-80 на копре Gotech GT-7045- НМН(L) с использованием бойка на 1 Дж.

- **Метод испытаний на тепловыделение**

Характеристики тепловыделения при горении измеряли с помощью модифицированного проточного калориметра типа OSU, работающего по термопарному методу (измеряется температура входящего и выходящего из реакционной камеры воздуха, и на основании предварительно определенного термического коэффициента рассчитывается интенсивность выделения тепла в каждый текущий момент времени). Термический коэффициент рассчитывается на основе сжигания чистого метана (99,99%) с точно определенным расходом.

Испытания проводятся при падающем тепловом потоке на образец 35 кВт/м^2 . Длительность испытаний каждого образца – 5 минут.

В качестве нормируемых показателей в авиационных нормах приняты две характеристики:

- Максимальная интенсивность выделения тепла в течение всего периода испытаний (пик), в кВт/м^2 ;
- Общее количество выделившегося тепла за первые две минуты испытания, $\text{кВт}\cdot\text{мин/м}^2$.

Предельно допустимые значения: максимальная интенсивность (пик) не должна превышать 65 кВт/м^2 , а общее количество выделившегося тепла $65 \text{ кВт}\cdot\text{мин/м}^2$.

В соответствии с требованиями авиационных норм АП-25 параграф 25.853 пункт 25.853(d), требования по ограничению тепловыделения при горении распространяются на панели стен, потолка, перегородок пассажирской кабины пассажирского воздушного судна отнесенного к транспортной категории и

имеющего на борту не менее 20 пассажиров. Испытаниям подлежат образцы панелей вместе с нанесенным декоративным покрытием.

Так как результаты испытаний относятся к площади, то они существенно зависят (но не линейно) от толщины (массы, поверхностной плотности) материала. Также на результаты влияет содержание связующего и структура композита (вид, поверхностная плотность, газопроницаемость, количество слоев наполнителя), распределение связующего в объёме (по толщине) образца, режимы отверждения и др. параметры.

- **Метод определения дымообразования**

Испытания образцов стеклопластиков на дымообразование проводили по ГОСТ 24632-81 (метод и используемое оборудование аналогично приведенным в стандартах ASTM E662, ASTM F814, NFPA 258).

Испытания проводятся при постоянном тепловом потоке на образец 25 кВт/м² в двух режимах: пиролиз (тление) и горение. В режиме пиролиза на образец действует только лучистый тепловой поток, в режиме горение – кроме лучистого теплового потока на образец воздействует пламя пилотной газовой горелки.

При проведении испытаний непрерывно фиксируется изменение светопропускания и удельной оптической плотности дыма. В качестве основных реперных точек регистрируются следующие показатели: оптическая плотность через 2 минуты после начала испытания (Д₂), через 4 минуты (Д₄) и максимально достигаемая в процессе испытания (Д_{макс}), а также время достижения максимальной оптической плотности дыма (Т_{макс}, секунд).

Д₂, Д₄ и Д_{макс} – безразмерные величины, так как рассчитываются по формуле:

$$D = \frac{V}{S \cdot L} \cdot \lg \frac{I_0}{I} = 132 \cdot \lg \frac{I_0}{I},$$

где V – объём камеры, м³

S – площадь образца, м²

L – длина пути светового луча, м

I — интенсивности светового потока, исходная (с индексом 0) и текущая в процессе испытания.

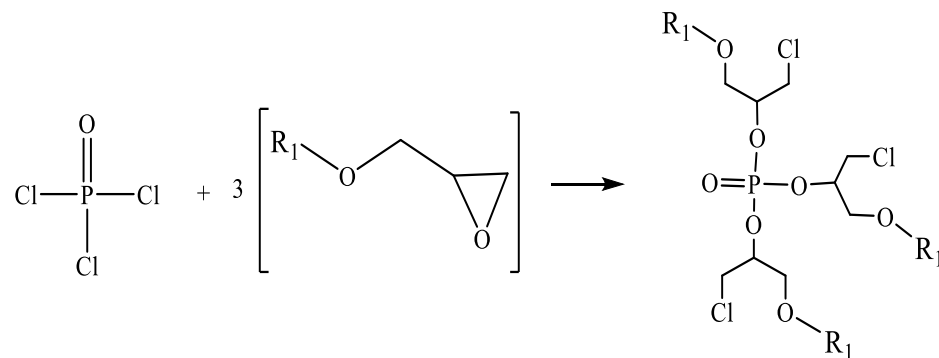
Таким образом, в отличие от ГОСТ 12.1.044 п.4.18, значения дымообразования относятся к площади образца, а не к его массе.

Глава 3. Обсуждение результатов

Опираясь на результаты исследований ученых [44, 126, 136 – 141], мы разработали способы получения фосфорсодержащих соединений с использованием трихлороксида фосфора, глицидилметакрилата, а также бисоксиранов Э-181 и ЭД-20 (см. раздел 2).

На основе разработанных методик был синтезирован ряд соединений с различной неопределённостью. Синтез проводили в массе трихлороксида фосфора медленным прибавлением оксиранов в присутствии катализатора присоединения и ингибитора гомополимеризации.

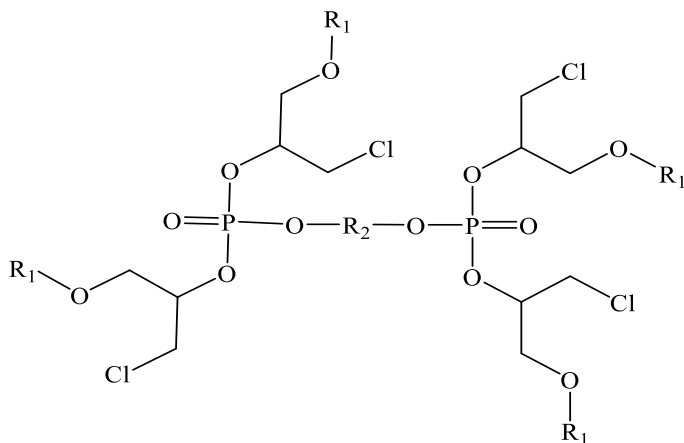
Трёхфункциональное соединение получали взаимодействием глицидилметакрилата с трихлороксидом фосфора в соотношении 3:1 соответственно [142]. Реакции проводили при температурах до 60°C. Схема реакции присоединения оксирановых соединений к трихлороксиду фосфора может быть представлена в следующем виде:



здесь R_1 – метакрилоил-.

Так же были синтезированы соединения соержащие спейсер в структуре. Синтез проводили в присутствии ингибиторов гомополимеризации путём присоединения ГМА к трихлороксиду фосфора по двум атомам хлора, получая полупродукт частичного замещения, и последующей заменой остаточного атома хлора бифункциональным эпоксисоединением (биоксираном) Э-181 или ЭД-20 [130, 131], связывающих два атомами фосфора и обеспечивающих пространственное

разделение бис-[фосфор-ди-эфирметакрилатов]. Обобщенная структура соединения представлена ниже.



здесь R_1 – метакрилоил-, R_2 – остаток структуры присоединения соответствующего биоксирана Э-181 или ЭД-20.

Состав реакционной смеси, физические свойства и подтверждение структуры соединений проводили с применением ИК-, ЯМР- и хроматомасс спектральных и других методов. Полимеризационную способность полученных соединений исследовали с применением фото- и термо ДСК методов, динамику фотоотверждения в массе оценивали по изменению диэлектрических характеристик реакционной массы под действием УФ-излучения, динамические механические свойства и теплостойкость полимеров оценивали методом ДМА, термостойкость полимеров характеризовали по результатам дериватографических исследований и СТА методом, физико-механические свойства определяли по сопротивлению изгибу, дополнительно оценивали сопротивление ударным нагрузкам. Оценку горючести исследовали методом определения кислородного индекса (КИ). Для композиционных материалов на основе стеклоткани и синтезированных соединений, используемых в качестве связующих определяли КИ, тепловыделение при горении с применением конкалориметра, а также определяли дымообразование при горении.

3.1 Синтез и характеристика фосфорсодержащих олигоэфирметакрилатов

Синтез олигоэфирметакрилатов проводили в соответствии с методиками, представленными в гл. 2. Полученные продукты анализировали на предмет

содержания остаточных эпоксидных групп, содержания двойных связей, кислотного числа. Определяли показатель преломления и динамическую вязкость.

1) Синтез три-(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-) фосфата

Синтез три-(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-) фосфата (А-1) проводили в избытке $P(O)Cl_3$ в одну стадию в четырехгорлом реакторе, снабжённом контактными термометром, механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником. При постоянной подаче аргона в реактор загружали трихлороксид фосфора и инициатор трихлорид фосфора. Дополнительно вводили катализатор и стабилизатор гомополимеризации. Реакционную массу нагревали до $45^{\circ}C$ и при активном перемешивании осторожно подавали ГМА с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала $65^{\circ}C$. Реакцию вели в присутствии катализатора бензил-диизобутил-крезоксид-этоксидиметил аммония хлорида (хлорид метилбензетония) и ингибитора агидол-1. По окончании добавления ГМА полученную реакционную массу нагревали до $75^{\circ}C$ и выдерживали в течение 5 часов при постоянном перемешивании. Затем реакционную массу вакуумировали при $60^{\circ}C$ в течение часа. Продукт представляет собой подвижную жидкость светло-соломенного цвета, хорошо растворимую в ацетоне и эфире. Выход составил близкий к 100%.

Анализ количества эпоксидных групп полученного продукта А-1 показал практически полное их отсутствие (Э.Ч. = 0,08%), плотность продукта $\rho = 1,2394$ г/см³; показатель преломления: $n_D^{20} = 1,4783$. Найденное бромное число 82,08 г/100 г о.в. (теор. : 82,82 г/100г о.в.).

ИК-спектр глицидилметакрилата (образец сравнения) и продукта А-1 представлены на рис. 3.1.

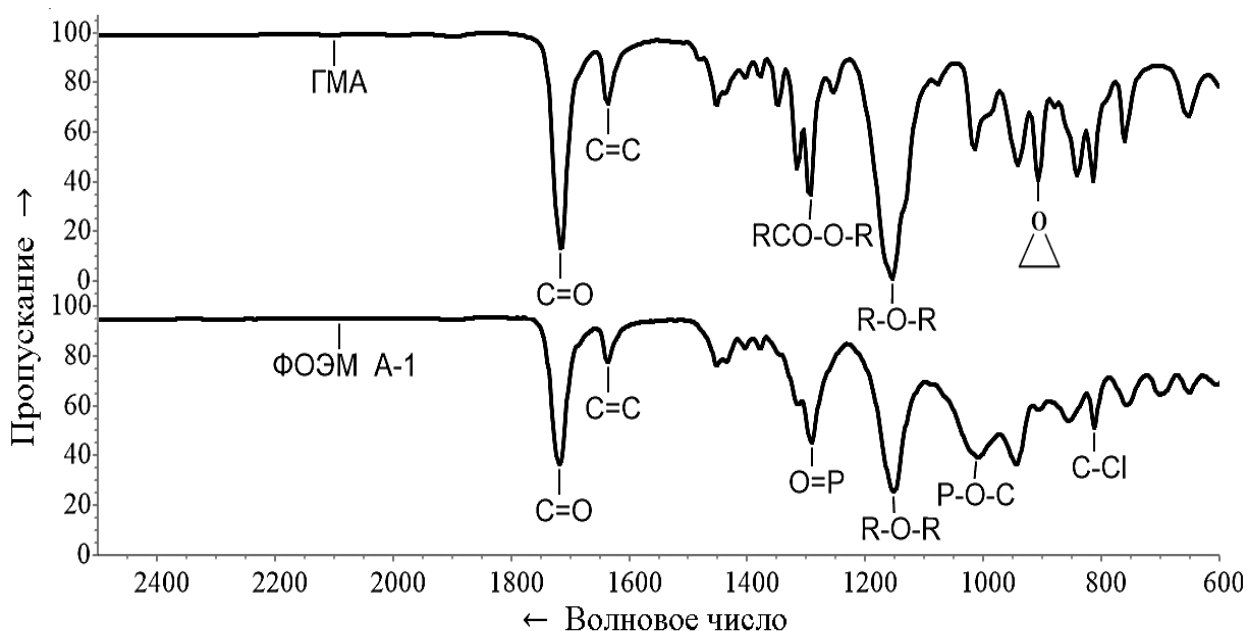


Рисунок 3.1 – ИК спектр ГМА и ФОЭМ А-1

В ИК-спектрах продукта А-1 обнаружены поглощения валентных колебаний C=O (1718 см^{-1}), C=C (1636 см^{-1}), R-O-R (1152 см^{-1}) и C-Cl (810 см^{-1}). Полосы поглощения при 1008 см^{-1} относятся к колебаниям связей P-O-C, и деформационные колебания P=O связей перекрываются с RC(O)-O-R деформационными колебаниями в области $1230\text{--}1370\text{ см}^{-1}$. Пик поглощения при 700 см^{-1} отнесен к колебаниям ароматического кольца, присутствующего в катализаторе (хлорид метилбензетония) и стабилизаторе (агидол-1). Полное исчезновение характерных полос поглощения эпоксидного цикла, наблюдаемого в области 910 см^{-1} и 860 см^{-1} в образце сравнения, происходит в результате реакции раскрытия оксиранового кольца. Отсутствие в продукте реакции эпоксидных групп было также подтверждено химическим методом анализа (см. выше ЭЧ).

- Хромато-масс-спектрометрия А-1

Состав и структуру образовавшегося продукта исследовали хромато-масс-спектральным анализом его растворов в дейтерированном хлороформе на приборе Agilent GC 7820A/MSD 5975. Условия исследования: температура испарителя – $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, кварцевая капиллярная колонка 5 - MS длина – 30 м , диаметр – 0.25 мм ; нагрев колонки – от 80 до 280 со скоростью 10 в минуту; температура квадруполя – $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,

источника – 230 °С; температура квадруполя – 150 °С, источника – 230 °С ионизация электронным ударом – 70 мЭВ. Хроматограмма и масс-спектры А-1 представлены на рис. 3.2, 3.3, 3.4.

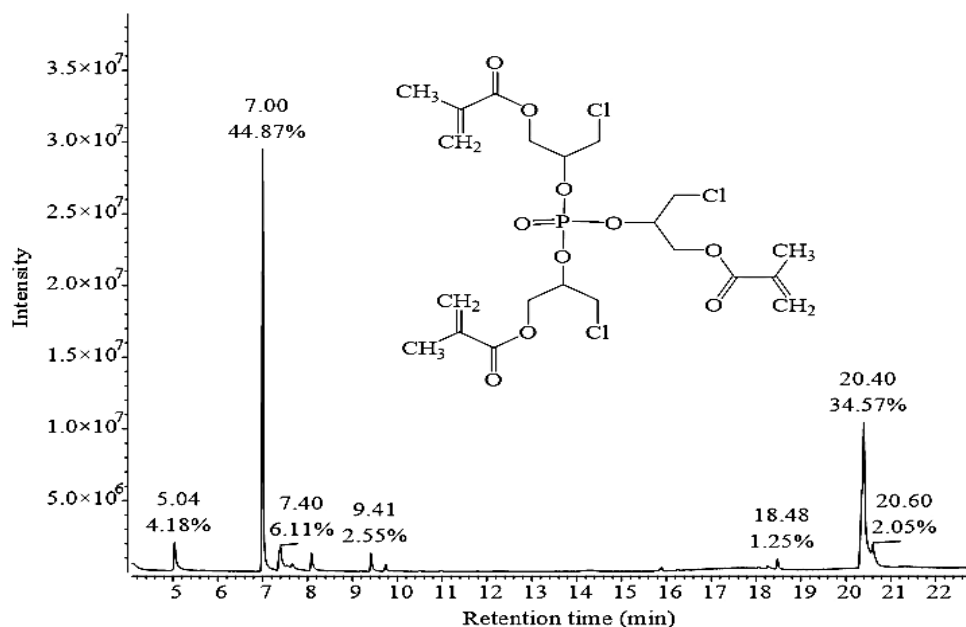


Рисунок 3.2 – Хроматограмма продукта А-1

Видно на рис.3.2, что хроматограмма продукта А-1 характеризуется рядом компонентов, проявляющихся на 5.04, 7.00, 7.40, 9.41, 18.48, 20.40 и 20.60 минутах.

Соединение, выходящее на 5.04 минуте, идентифицировано нами по масс-спектру как непрореагировавший глицидилметакрилат, о чем свидетельствуют соответствующие ему молекулярный ион и фрагменты распада под действием ионного облучения (Рис. 3.3).

Масс-спектры соединений, определяемых хроматографическими пиками на 7.00 и 7.4 минутах, представлены на рис. 3.4 (а и б). В масс-спектрах соединения присутствуют молекулярные ионы R^+ с $m/z=147$ и $m/z=161$, соответствующие одному из фрагментов хлорсодержащей структуры присоединения ГМА к трихлоридоксиду фосфора. Отличия в массах ионов подтверждает, что в результате синтеза А-1 присоединение ГМА к трихлороксиду фосфора происходит как по правилу, так и против правила Красуского. Это, в том числе, определяет отсутствие молекулярного иона А-1 с расчетным значением $m_z=578,0$ в его масс-спектрах.

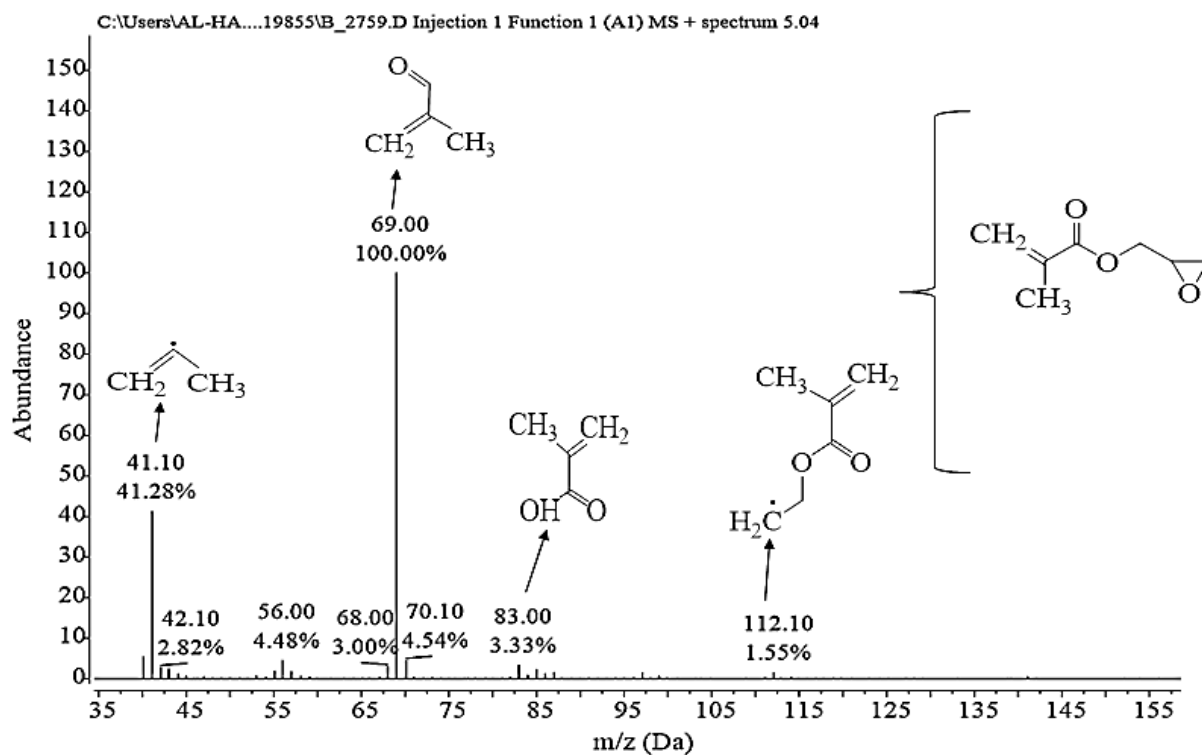
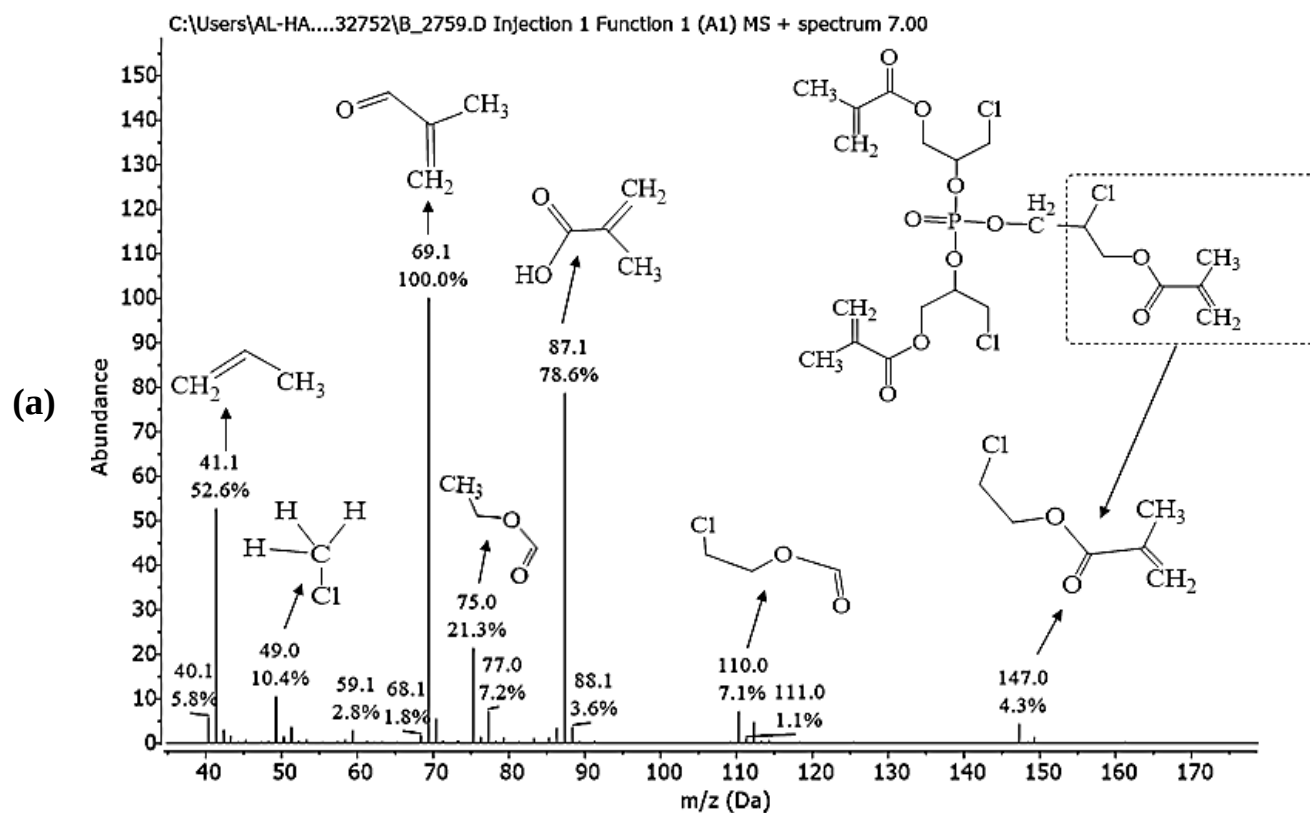


Рисунок 3.3 – Масс-спектр соединения выходящего на 5,04 минуте хроматограммы



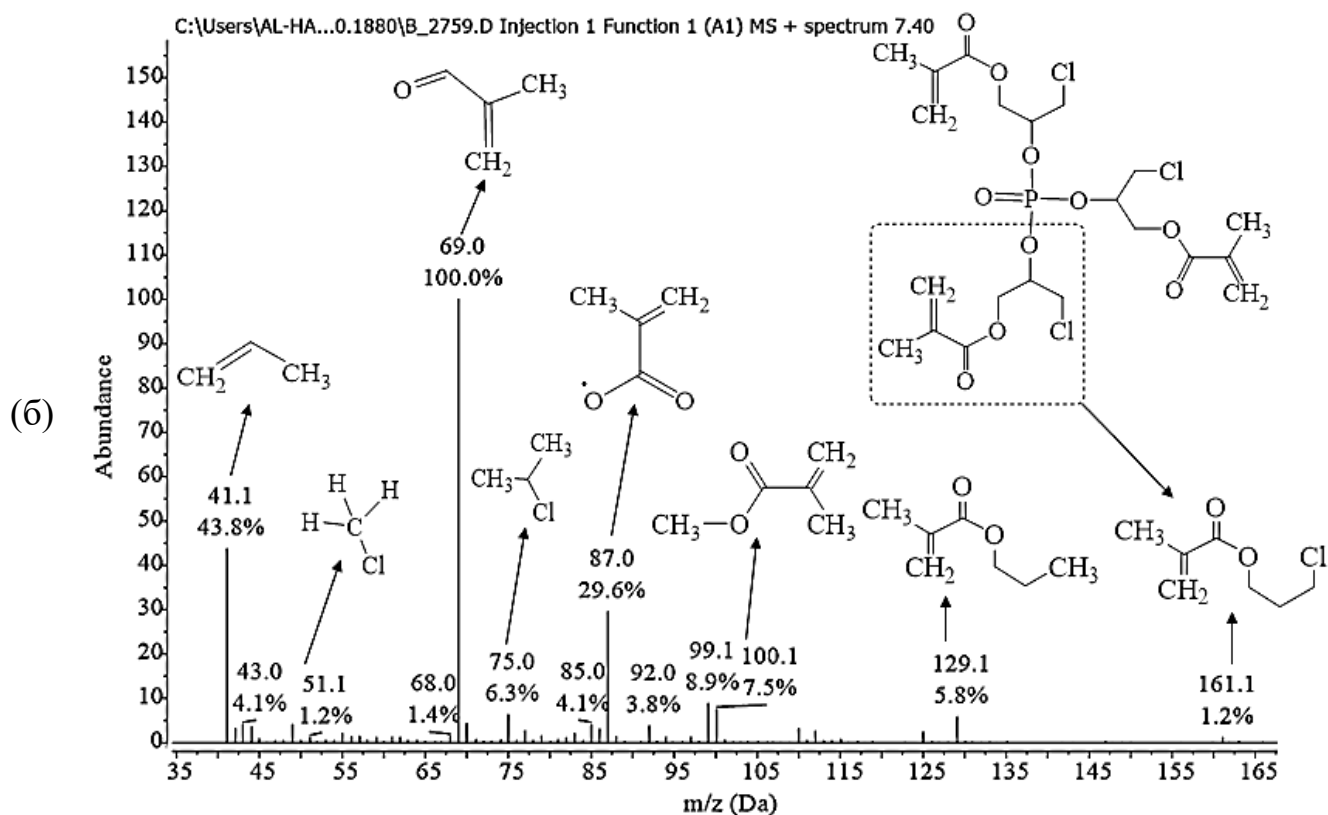


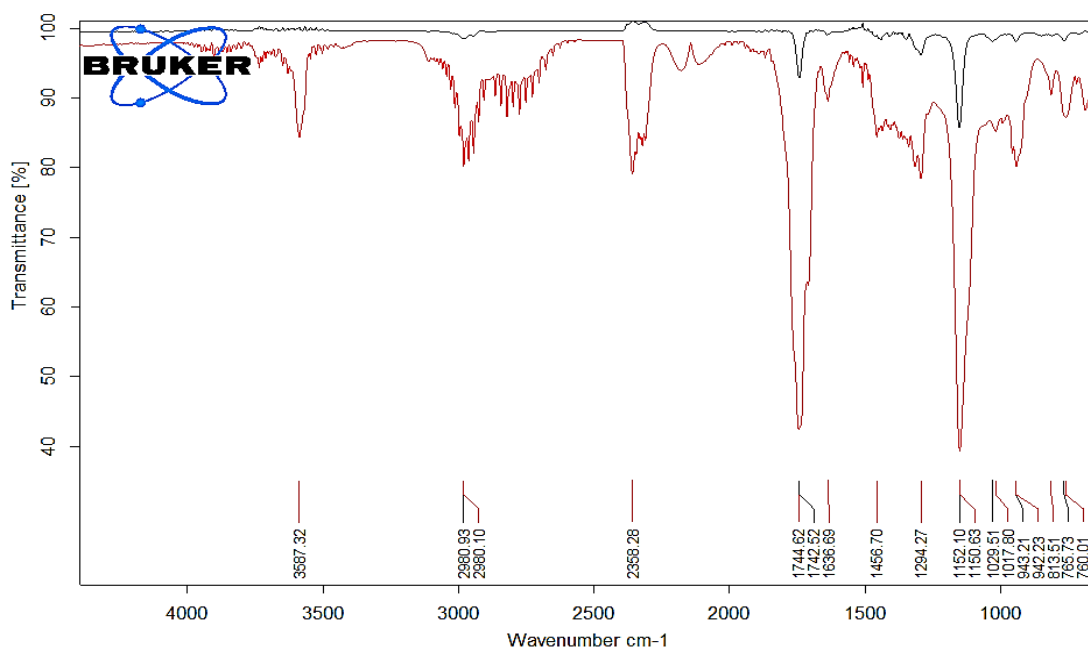
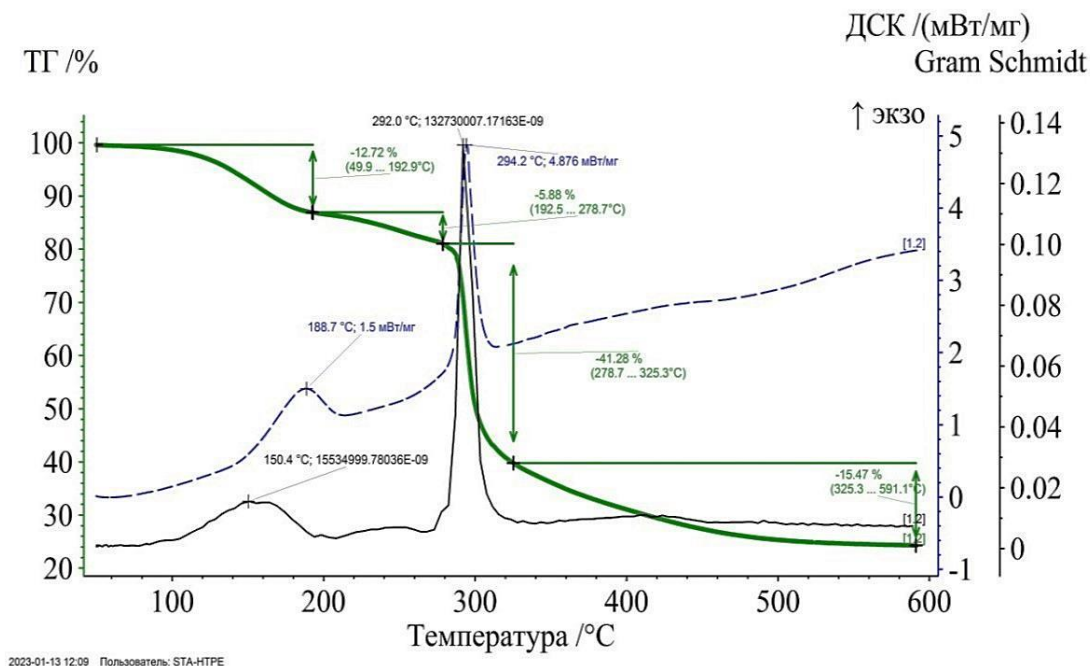
Рисунок 3.4 – Масс-спектр соединений выходящих на 7.0 и 7.4 минутах хроматограммы

Факт образования в масс-спектрах значительного количества фрагментов хлорсодержащей структуры присоединения ГМА к трихлоридоксиду фосфора в результате термоотщепления от молекулы А-1 в условиях МС-анализа нами установлен дополнительным исследованием термического распада А-1 методом СТА, сопряженного с ИК-спектрометром (Рис. 3.5). Исследования проводили в инертной среде.

Результаты показали, что А-1 разлагается ступенчато с образованием аналогичных продуктов в газовой фазе. Первая ступень имеет начало температурного распада в области температур 103-192, вторая в области 192-278, третья в области 278-325 °С.

Приведенные ИК-спекры продуктов первой ступени потери массы А-1 при нагревании в инертной среде идентифицированы нами как непрореагировавший ГМА, а второй ступени (ИК-спектр продуктов при температуре 134-297 °С) – смесь

продуктов термораспада, содержащих хлор. Аналогичное соединения образуются и на третьей ступени термораспада А-1.



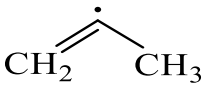
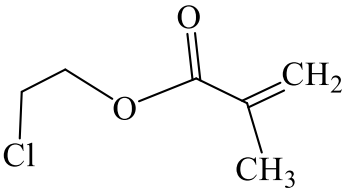
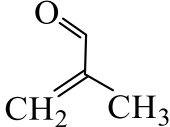
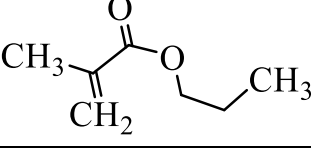
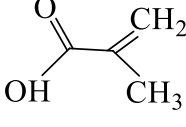
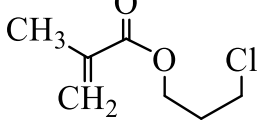
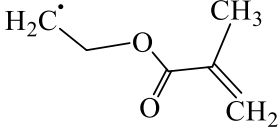
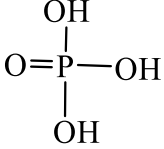
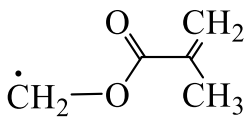
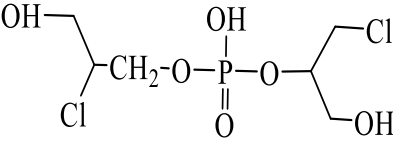
C:\NETZSCH\Proteus80\data\2022\Ödöëëëi\A1.0_AB_103_150.050995_Temperature.0	1	36.9 NETZSCH STA 449F3 C:\NETZSCH\	20.12.2022
C:\NETZSCH\Proteus80\data\2022\Ödöëëëi\A1.0_AB_134_297.453003_Temperature.2	1	36.9 NETZSCH STA 449F3 C:\NETZSCH\	20.12.2022

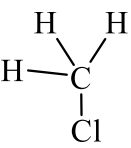
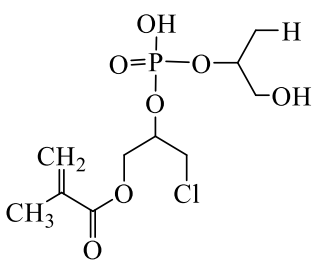
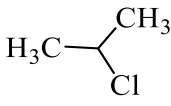
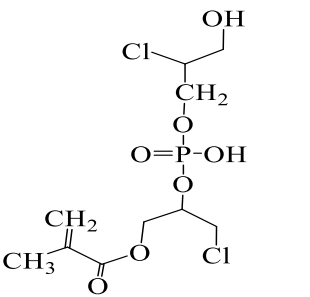
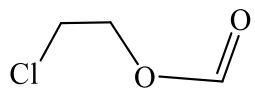
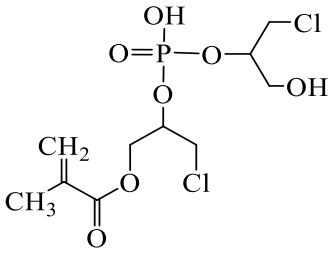
Рисунок 3.5 – Результаты термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии образца А-1

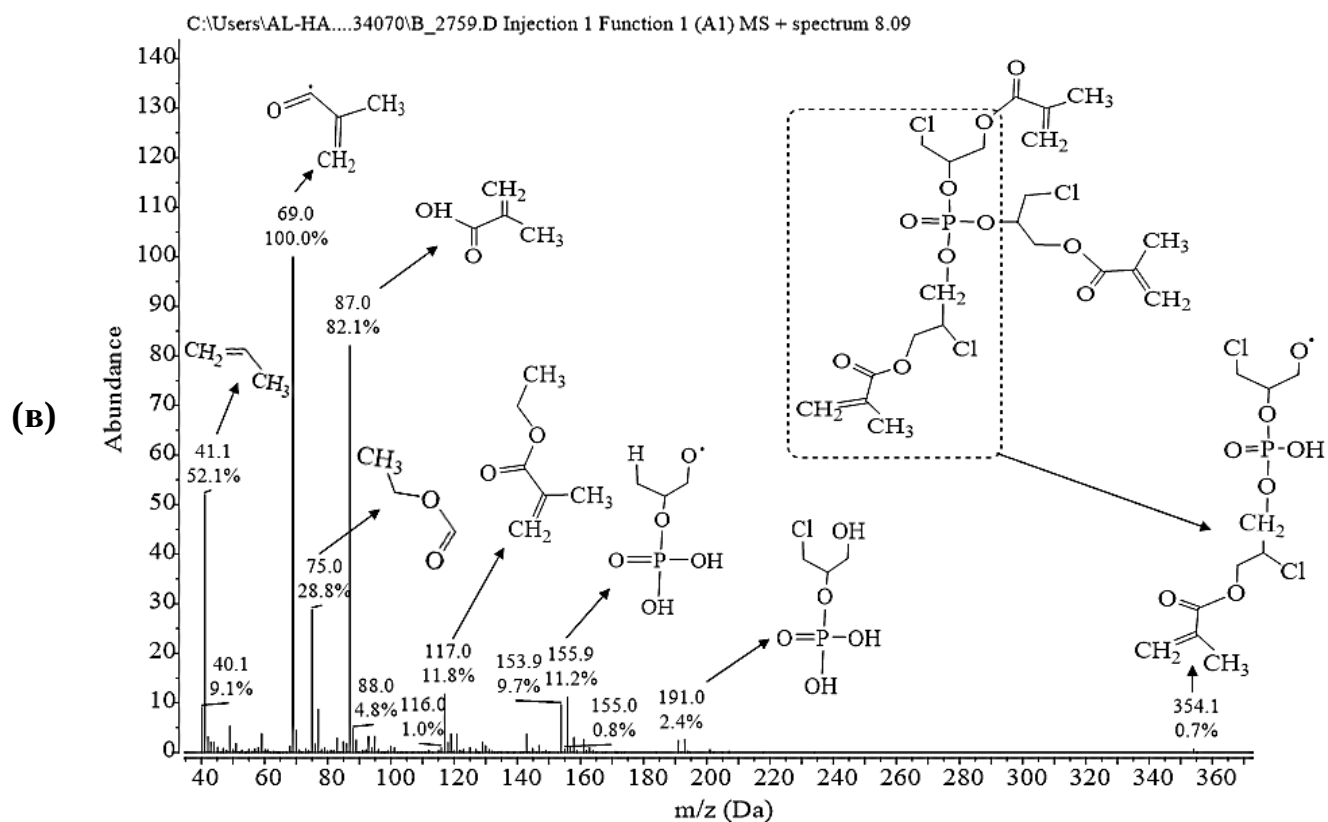
Полученные данные свидетельствуют, что при проведении хромато-масс-спектральных исследований А-1 частично распадается в испарительной камере (температура испарителя 250 °С), объясняя, в том числе, отсутствие в масс-спектрах А-1 молекулярного иона, что объясняется также его сложноэфирным строением. Соединение при исследовании распадается на структурные составляющие, представляющие собой ионы с молекулярными массами, обобщенными в табл. 3.1.

Проведенные исследования подтверждают, что синтезированные соединения в выбранных условиях являются продуктами присоединения ГМА к трихлоридоксиду фосфора, протекающего преимущественно против правила Красуского. Подтверждением этому являются масс-спектры соединений, в том числе выходящих на 8.09, 20.4 и 20.6 минутах (рис. 3.6).

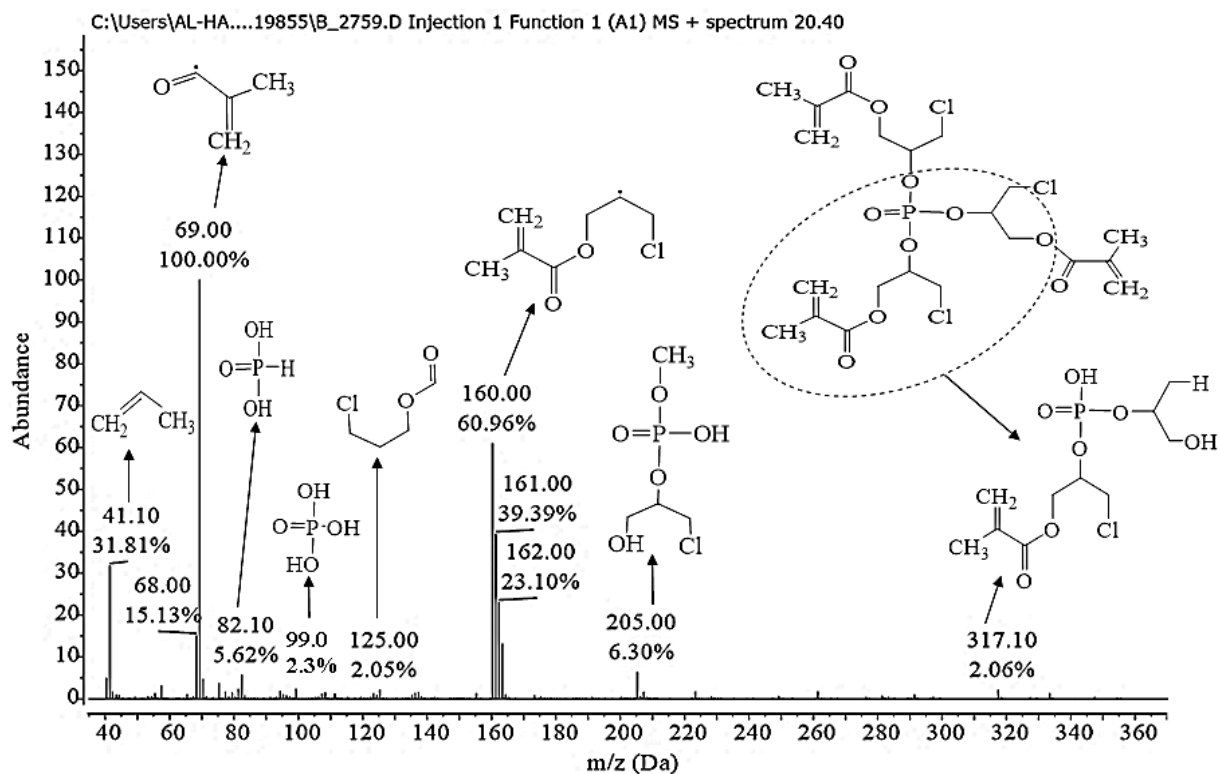
Таблица 3.1 – Структурные фрагменты и их m_z

№	Структура фрагментов	m/z	№	Структура фрагментов	m/z
1		41,1	9		147,0
2		69,0	10		129,0
3		87,1	11		161,0
4		112,1	12		99,0
5		99,1	13		281,1

6		50	14		317,1
7		77,0	15		354,0
8		110,0	16		354.0



(г)



(е)

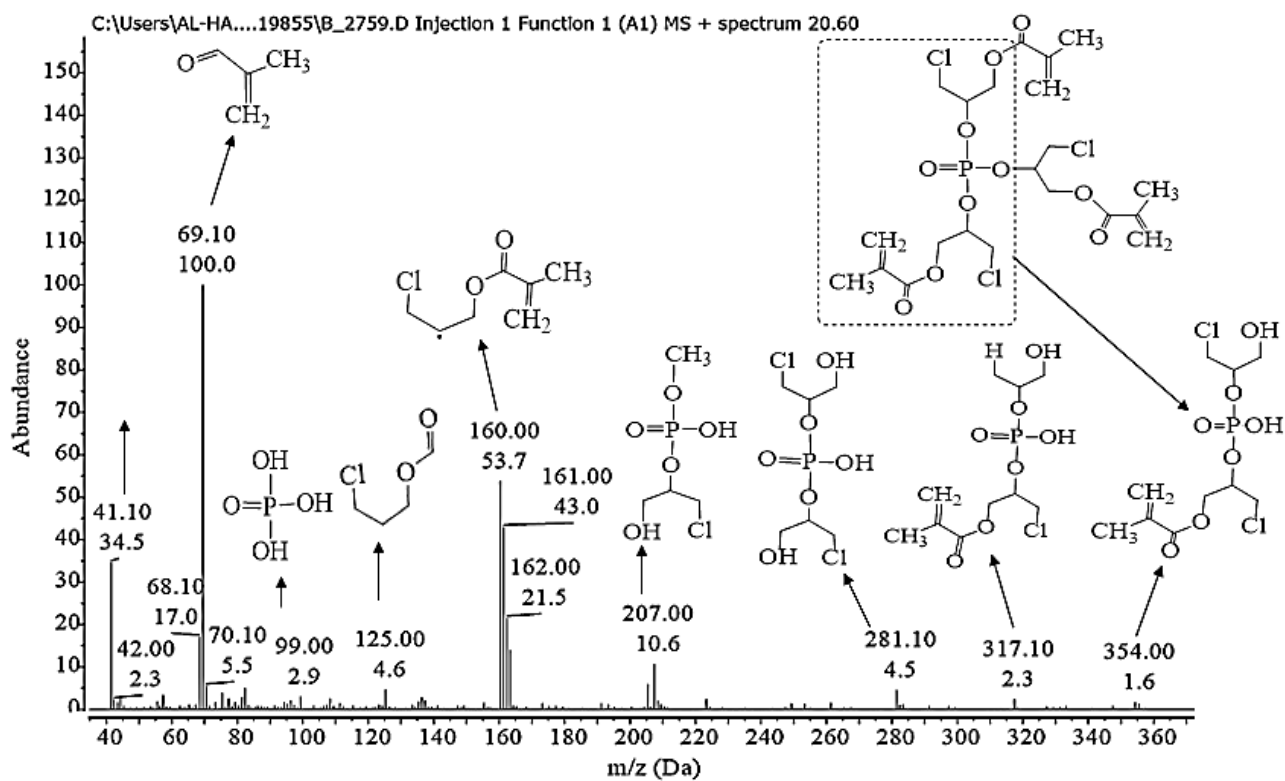
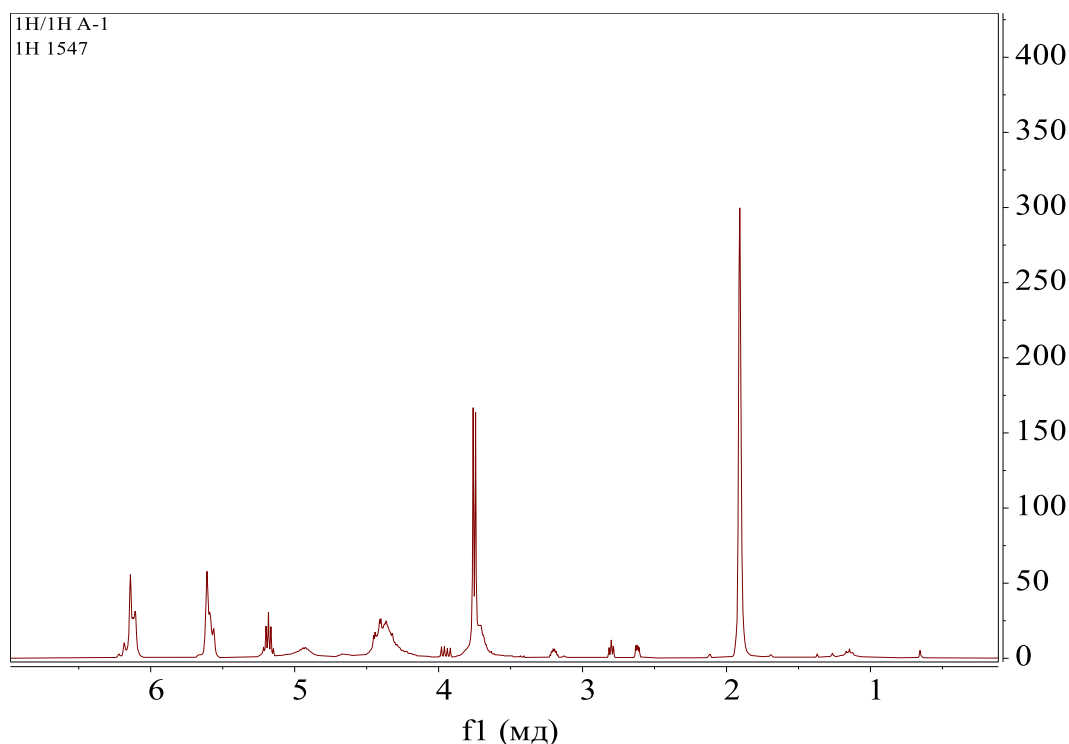


Рисунок 3.6 – Масс-спектры образца А-1: (в) при 8,09 мин, (г) при 20,40 мин, (е) при времени 20,60 мин. хроматограммы

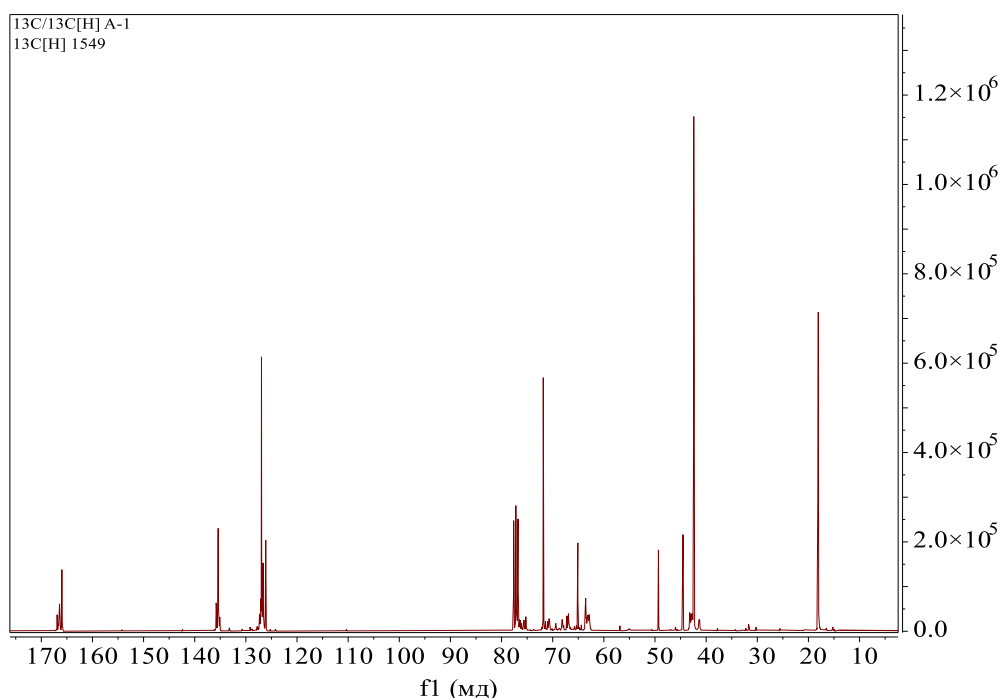
- Исследование методом ЯМР-спектроскопии

Кроме того, структура и состав полученного продукта А-1 охарактеризованы с помощью ЯМР-спектроскопии для подтверждения ожидаемой химической структуры конечного продукта.

В ЯМР спектрах ^1H продукта А-1 (рис. 3.7(a)) синглет в области 1,91 м.д. принадлежит метильным протонам ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{}$), мультиплеты в области 3,63-3,81 м.д. соответствует сигналам ($>\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$) группы, мультиплет в области (4,27-4,50) м.д. соответствует сигналам протонов метиленовой группы ($>\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$), мультиплет в области (5,15-5,22) м.д. соответствует протонам фрагмента ($>\text{PO}-\text{O}-\text{CH}<$), мультиплеты в областях (5,55-5,67) и (6,10-6,22) м.д. соответствуют сигналам протонов метиленовой группы. Также появились мультиплет в области (3,91-3,99) м.д. и синглет в области 4,92 м.д., могут быть отнесенные к сигналам протона ($>\text{PO}-\text{O}-\text{CH}_2-$) группы и протона ($>\text{CH}-\text{Cl}$) группы (раскрытие против правила Красуского), соответственно.



(a)



(б)

Рисунок 3.7 – ЯМР - спектры А-1: (а) ^1H и (б) ^{13}C

В ЯМР спектрах ^{13}C А-1 (рис. 3.7(б)) присутствуют мультиплеты в областях (18,01-18,20) м.д., соответствующие CH_3 -группам у атома углерода при двойной связи; (42,13-43,06) м.д., соответствующие $(-\text{CH}_2-\text{Cl})$ - группам, образующимся при раскрытии эпоксидного цикла (раскрытие цикла по правилу Красуского); (71,05-71,85) м.д., соответствующие эфирным акрилатным группам $(-\text{CH}_2-\text{O}-)$; (76,75-77,60) м.д., соответствующие углероду фрагментов $(>\text{PO}-\text{O}-\text{CH}<)$; (126,10-127,35) м.д., соответствующие группам двузамещенного атома углерода у двойной связи $(>\text{C}=\text{CH}_2)$; (135,05-135,85) м.д., соответствующие трехзамещенному атому углерода у двойной связи $(>\text{C}=\text{CH}_2)$; (165,95-166,90) соответствующие углероду эфирной группы $(-\text{O}-\text{C}(\text{O})-)$. Резонансные сигналы углеродов в областях 44,73 м.д., 49,33 м.д. и 65,09 относятся к атомам углерода (раскрытие против правила Красуского) $(>\text{CH}-\text{Cl})$ группы, $(>\text{PO}-\text{O}-\text{CH}_2-)$ группы и $(-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-)$ группы, соответственно. Таким образом, диапазоны химических сдвигов пиков поглощения и отношения площадей интегрирования пиков идентичны предполагаемым химическим структурам изомеров (а, б, в, г).

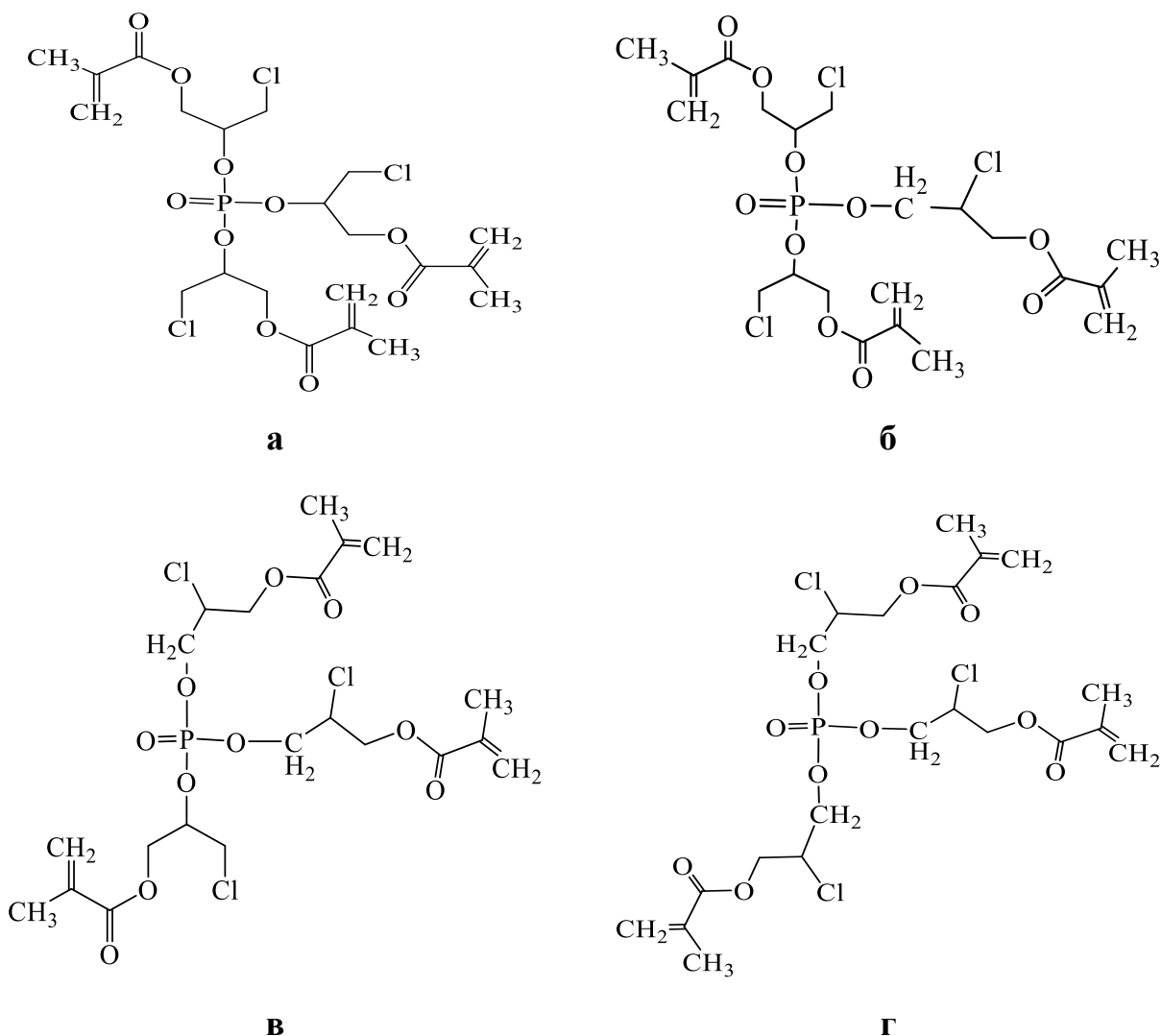


Рисунок 3.8 – Изомерные структуры присоединения ГМА к POCl_3

Учитывая результаты ИК-, ЯМР и хроматомасс- спектральных исследований, можно сделать заключение о том, что в продуктах присоединения ГМА к трихлороксиду фосфора образуются изомерные структуры, с преимущественным присоединением против правила Красуского.

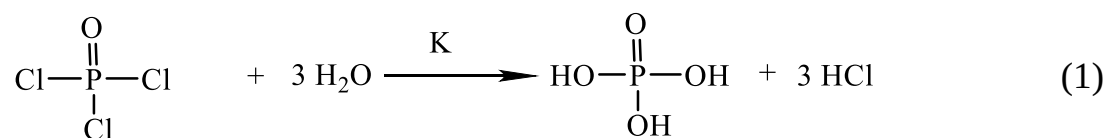
2) Исследование селективности процесса присоединения ГМА к POCl_3 методом потенциметрического титрования

Ряд авторов [148 – 150] для установления механизмов взаимодействия и структур получаемых производных фосфорорганических соединений на основе PCl_5 ,

POCl₃ применяют реакции гидролиза полупродуктов на разных стадиях синтеза с последующим их анализом.

Нами для подтверждения селективности протекающих процессов присоединения ГМА к POCl₃ проведены исследования продуктов реакции, отобранных из реакционной массы на разных этапах и глубинах процесса заместительного присоединения, с последующим потенциометрическим титрованием их гидролизата.

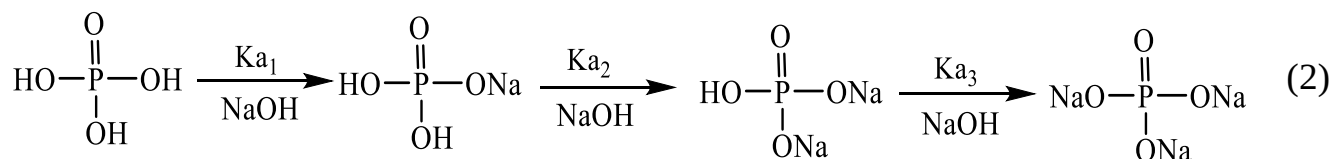
Выбранный метод основан на известном факте, что при больших разбавлениях трихлороксид фосфора подвергается гидролизу водой полностью до образования соляной и фосфорной кислот [148] в соответствие со схемой:



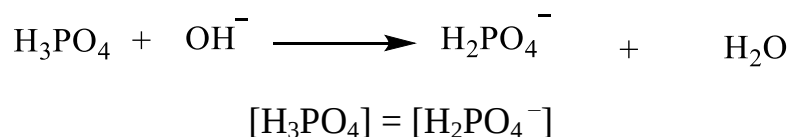
Исходя из представленной реакции, титрование продуктов гидролиза POCl₃ может быть рассмотрено, как титрование смеси разных по силе кислот - соляной и фосфорной. При этом первой будет титроваться соляная кислота, образовавшаяся при гидролизе POCl₃, затем, при малых показателях pH, титруется протон гидроксогруппы фосфорной кислоты и далее ее соли в соответствии с их активностью. Каждый этап титрования характеризуется своей константой диссоциации, которая принимает значение равное единице в точках эквивалентности. При водном титровании, при достижении константы диссоциации значения равного единицы, величина *pKa* становится равной *pH*.



Последовательность титрования фосфорной кислоты H₃PO₄ сопровождается тремя эквивалентными переходами при соответствующих значениях pH=pKa:



Первой точке эквивалентности титрования фосфорной кислоты, при достижении равных количеств образованной фосфорной кислоты и ее кислой соли, установится следующее равенство:



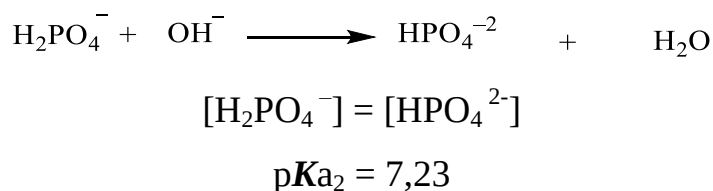
В соответствие с уравнением Гендерсона – Хассельбаха при установлении равенства концентраций, значение отрицательного логарифма K_a принимает значение pH :

$$pK_a = pH + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

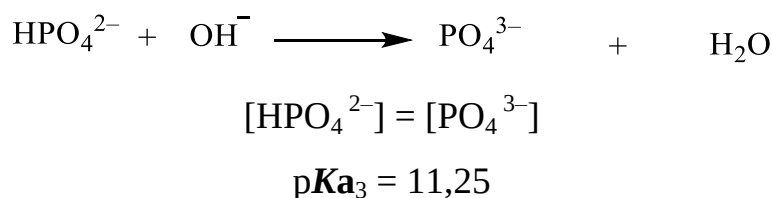
$$pK_{a1} = pH_1$$

По результатам титрования $pK_{a1} = 2,89$ (Рис. 3.9).

Второй точке эквивалентности соответствует



Третьей точке эквивалентности



На рис. 3.9 показана кривая совместного потенциометрического титрования смеси 1 моля фосфорной кислоты и 3 молей соляной кислоты.

Из рисунка 3.9 видно, что до точки 1 на потенциометрической кривой титруется только соляная кислота. От точки 1 до 3 титруется первый протон фосфорной кислоты, при этом в точке 2, когда $[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ значение $pK_a = pH$, титруется 50% количества первого протон H_3PO_4 . При этом количества

эквивалентов NaOH, пошедшие на титрование от точки 1 до точки 2, как и от точки 2 до точки 3, будут равными. Соответственно и объемы 0,1 н раствора NaOH пошедшие на титрование будут одинаковыми.

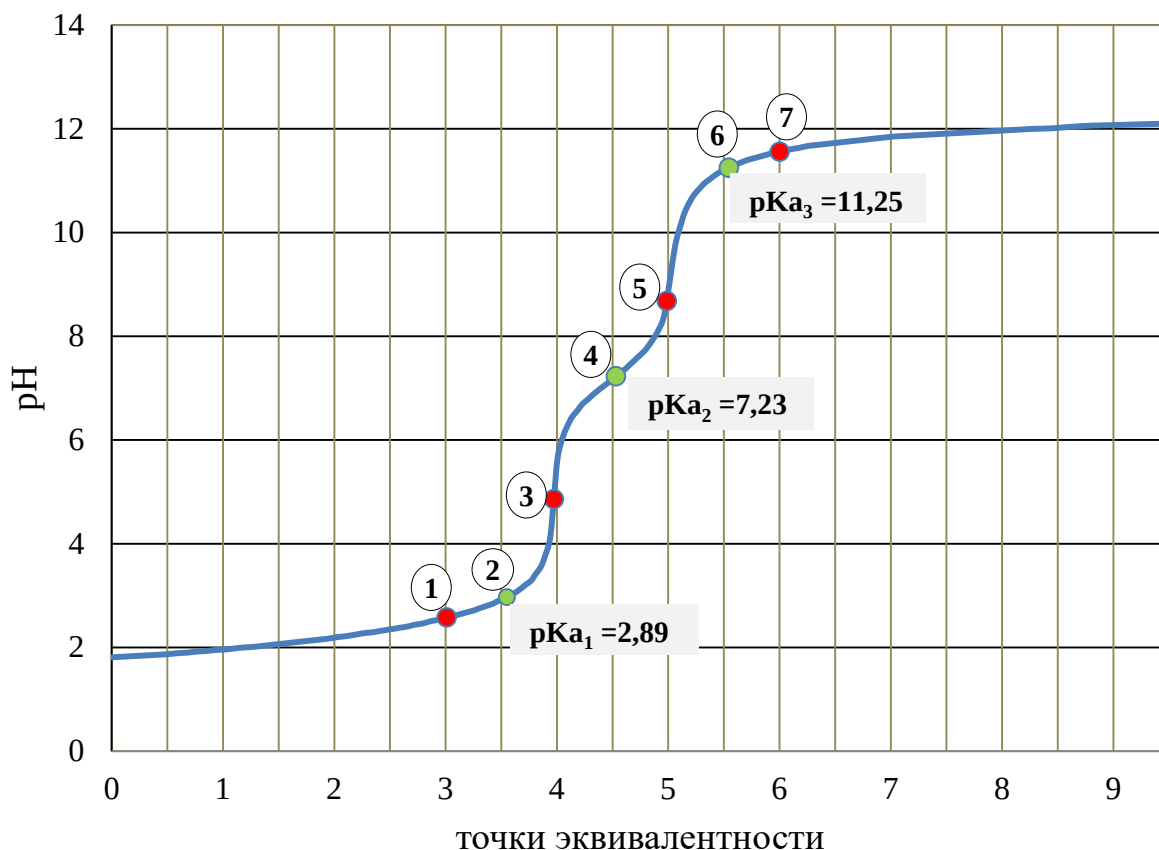


Рисунок 3.9 – Кривая совместного потенциометрического титрования
3 моль соляной и 1 моль фосфорной кислот

От точки pKa₁ до pKa₂ титруется натриевая соль, далее динатриевая и, в дальнейшем, образование тринатрий фосфата происходит при pKa > 11,25. Дополнительно отметим, что объемы титранта, расходуемого на отрезках между точками от 1 до 3, от 3 до 5 и от 5 до 7 будут одинаковыми, так как расходуется на титрование эквивалентных количеств соответствующих протонов фосфорной кислоты. С учетом сказанного, объемы титранта, необходимые для титрования фосфорной кислоты от точки 1 до точки 2, от точки 2 до точки 3, от точки 3 до точки 4 и так далее, будут равными. Однако они не будут равны, если потенциометрическим титрованием будут анализироваться продукты гидролиза

после присоединения ГМА к POCl_3 . Это связано с тем, что уменьшение количества протонов эквивалентно уменьшению способных к гидролизу ионов хлора, замещенных на эфирную группу присоединения.

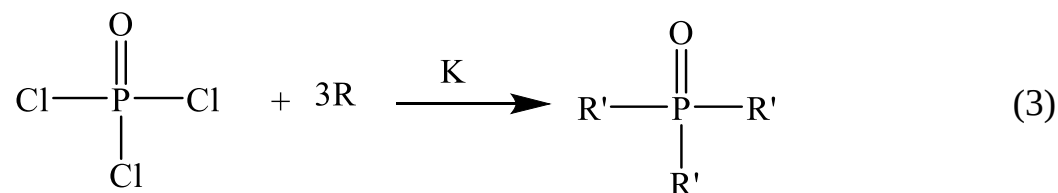
Процесс гидролиза трихлороксида фосфора и процесс раскрытия оксиранового кольца ГМА при взаимодействии с POCl_3 протекают по аналогичным нуклеофильным механизмам. Учитывая этот факт, титрование гидролизованных фосфорсодержащих полупродуктов должно показать остаточные количества гидроксогруппы у фосфора, соответствующие по активности хлору, не прореагировавшему в результате присоединения ГМА. По результатам титрования можно проследить последовательность заместительного присоединения хлора при взаимодействии ГМА с POCl_3 .

Таким образом, применительно к исходной задаче, по мере последовательного присоединения ГМА к трихлороксиду фосфора, будет иметь место уменьшение количеств гидролизованной соляной кислоты и гидроксогрупп у фосфора. Учитывая, что образующийся в результате присоединения сложный эфир метакриловой кислоты в условиях титрования гидролизу не подвергается, так как гидролитически устойчивы в этих условиях, на практике должно наблюдаться смещение потенциометрической кривой в сторону меньших эквивалентов и изменение соответствующих объемов титранта, идущих на титрование продуктов гидролиза относительно точек эквивалентности.

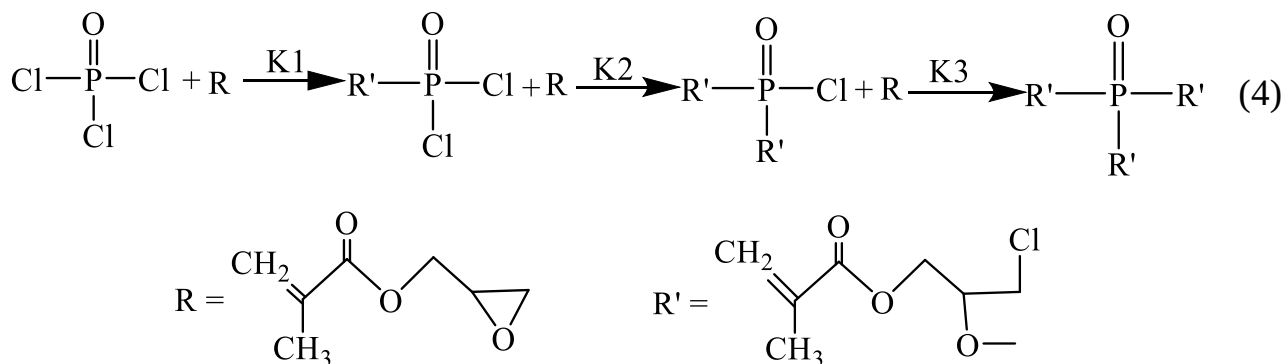
Анализ продуктов частичного присоединения проводили после добавления 1/9, 2/9, 3/9 ... до 9/9 частей эквивалентного количества ГМА к трихлороксиду фосфора. Процесс проводили в соответствии с методикой синтеза А-1, описанной в гл. 2.

Необходимо отметить, что взаимодействие на начальном этапе (приблизительно до 25 % глубины превращения POCl_3) сопровождается выделением большого количества тепла. На этом этапе температуру синтеза регулировали скоростью подачи ГМА. Далее, для поддержания температуры реакционной массы на заданном уровне, применяли внешний подвод тепла, для чего использовали водяную баню.

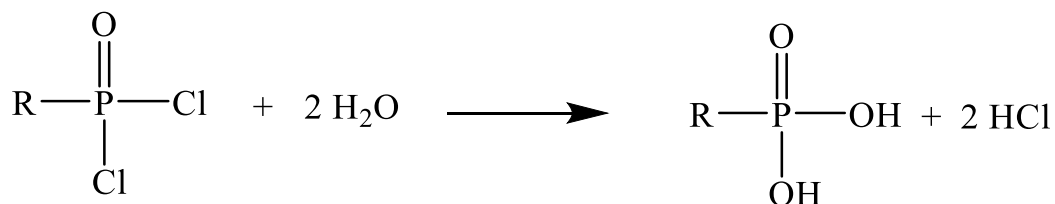
Реакцию последовательного присоединения ГМА к POCl_3 в общем виде может быть представлена схемой (3):



Или в виде последовательного присоединения (4):



Гидролиз полупродукта (-тов) замещения одного (многих) атомов хлора у фосфорильной группы может быть представлен схемой:



В процессе синтеза, по мере прибавления каждой 1/9 части ГМА с последующей выдержкой 20 минут, из реакционной смеси отбирали пробы. Навески реакционной массы из отобранных проб растворяли в 25 мл ацетона и к полученному раствору добавляли 25 мл дистиллированной воды. Полученную водно-ацетоновую смесь гидролизованных продуктов синтеза титровали потенциометрически децинормальным водным раствором NaOH .

Полученные результаты, приведённые к нормальным (эквивалентным) соотношениям, представлены на рис. 3.10, 3.11, 3.12 и 3.13.

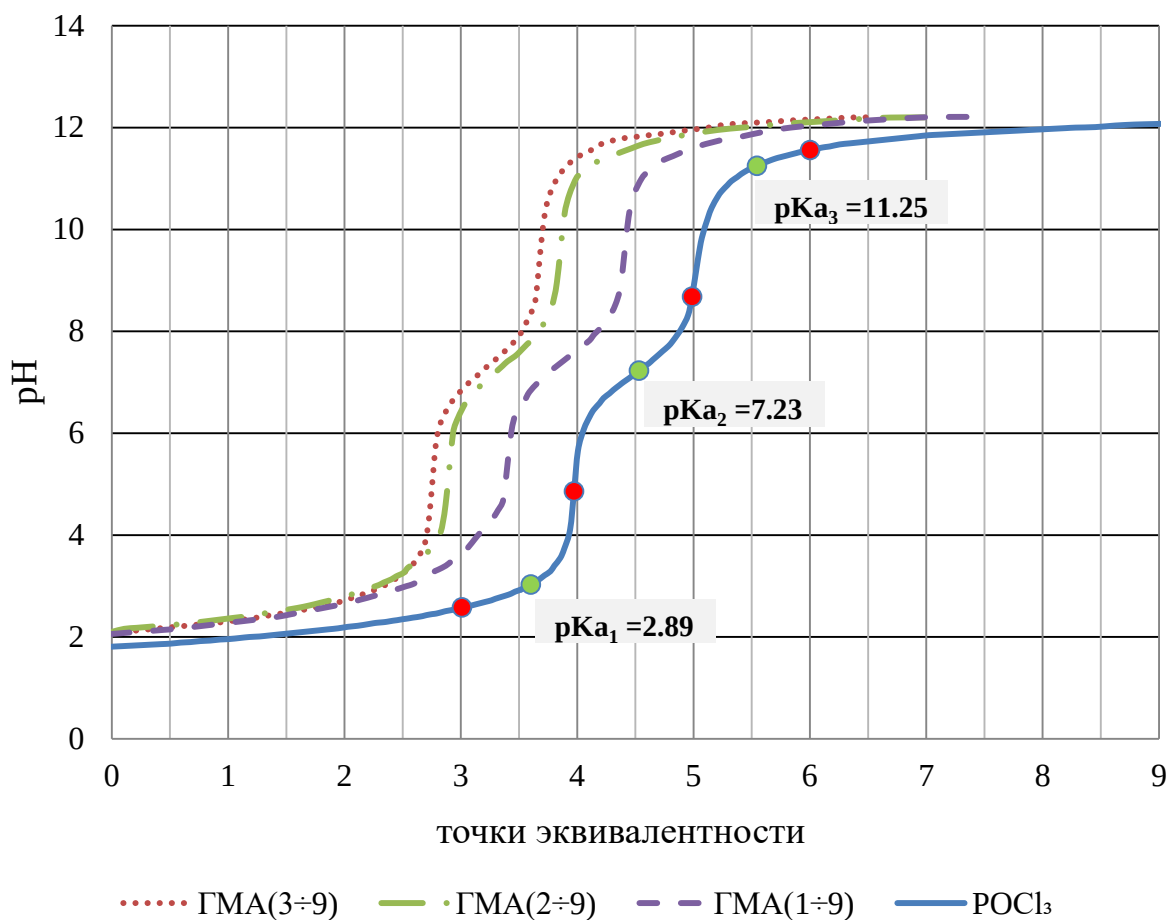


Рисунок 3.10 – Кривые титрования гидролизата продуктов замещения эквивалентного количества первого атома хлора в POCl₃

Из представленных данных видно, что при потенциометрическом титровании, помимо смещения в сторону меньших значений эквивалента, основному изменению подвергается кривая в диапазоне pH от 2.0 до 4.8. При этом изменение формы кривых в области pH от 4.8 до 11.25 практически не наблюдается. Это свидетельствует о том, что в гидролизате продуктов присоединения ГМА к POCl₃ у фосфорильной группы происходит образование меньшего количества первичных сильноокислых OH-групп. Наблюдаемое происходит из-за отсутствия наиболее активных атомов хлора, замещаемых при раскрытии глицидильного цикла ГМА, при гидролитическом отщеплении которого могла бы формироваться соответствующая сильная гидроксогруппа фосфорной кислоты с подвижным протоном, обеспечивающий низкий уровень pH.

Кривые титрования продуктов гидролиза более глубоких стадий присоединительного замещения хлора представлены на рис. 3.11.

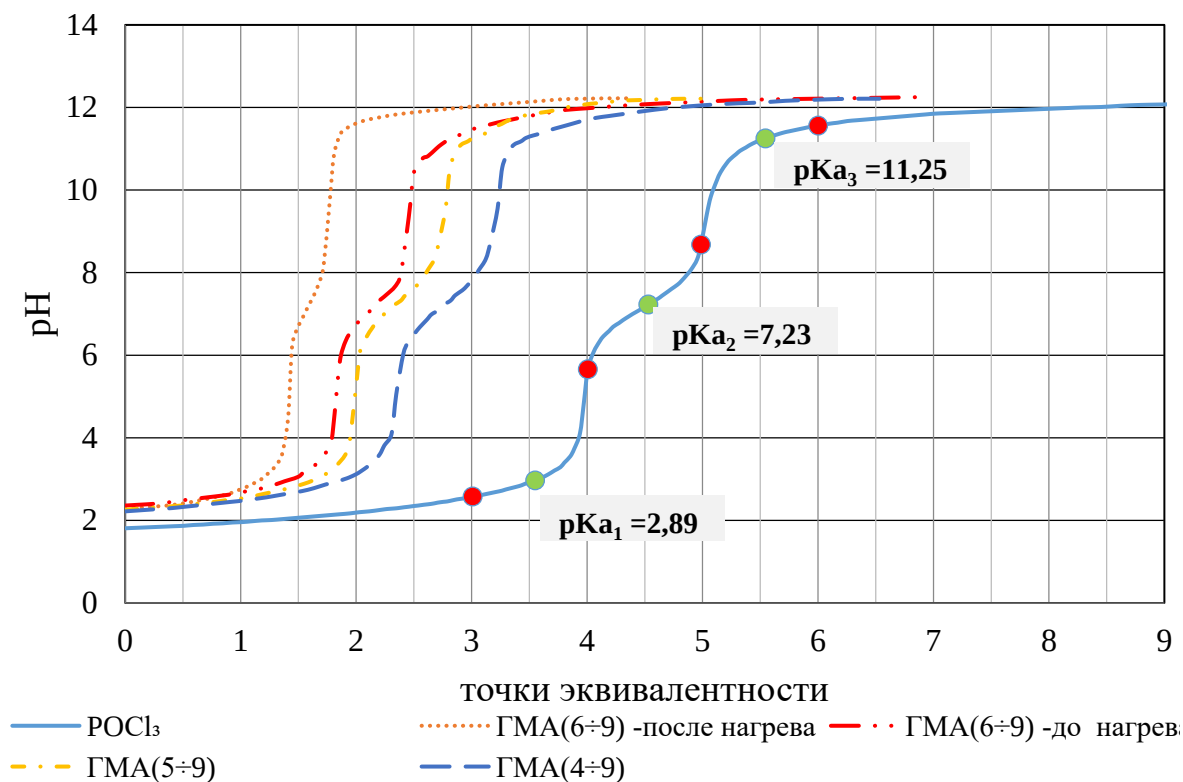


Рисунок 3.11 – Кривые титрования гидролизата продуктов замещения эквивалентного количества первому и второму атомов хлора в $POCl_3$

Из представленных данных видно, что происходит дальнейшее смещение кривых в область меньших эквивалентов за счет уменьшения количеств образовавшейся в результате гидролиза соляной кислоты. А изменения вида потенциометрической кривой между эквивалентными точками происходят в области pH от 4.8 до 8.7. Данный факт можно объяснить тем, что атомы первого хлора в трихлороксиде фосфора практически исчерпаны и образование сильноокислой среды невозможно. Изменения кривых титрования в области нейтрального pH свидетельствует, что происходит образование фосфорной кислоты средней силы.

Дополнительно необходимо отметить, для обеспечения начальных температур реакции на этом этапе реакционную массу необходимо догреть до температур

60-65°C, что свидетельствует о меньшей активности оставшихся, не замещенных, атомов хлора у фосфорильной группы.

Процесс дальнейшего заместительного присоединения атомов хлора требует значительно большего времени прогрева, что подтверждается результатами потенциометрического титрования гидролизovaných продуктов, получаемых на стадиях более 70% присоединения ГМА (Рис.3.12)

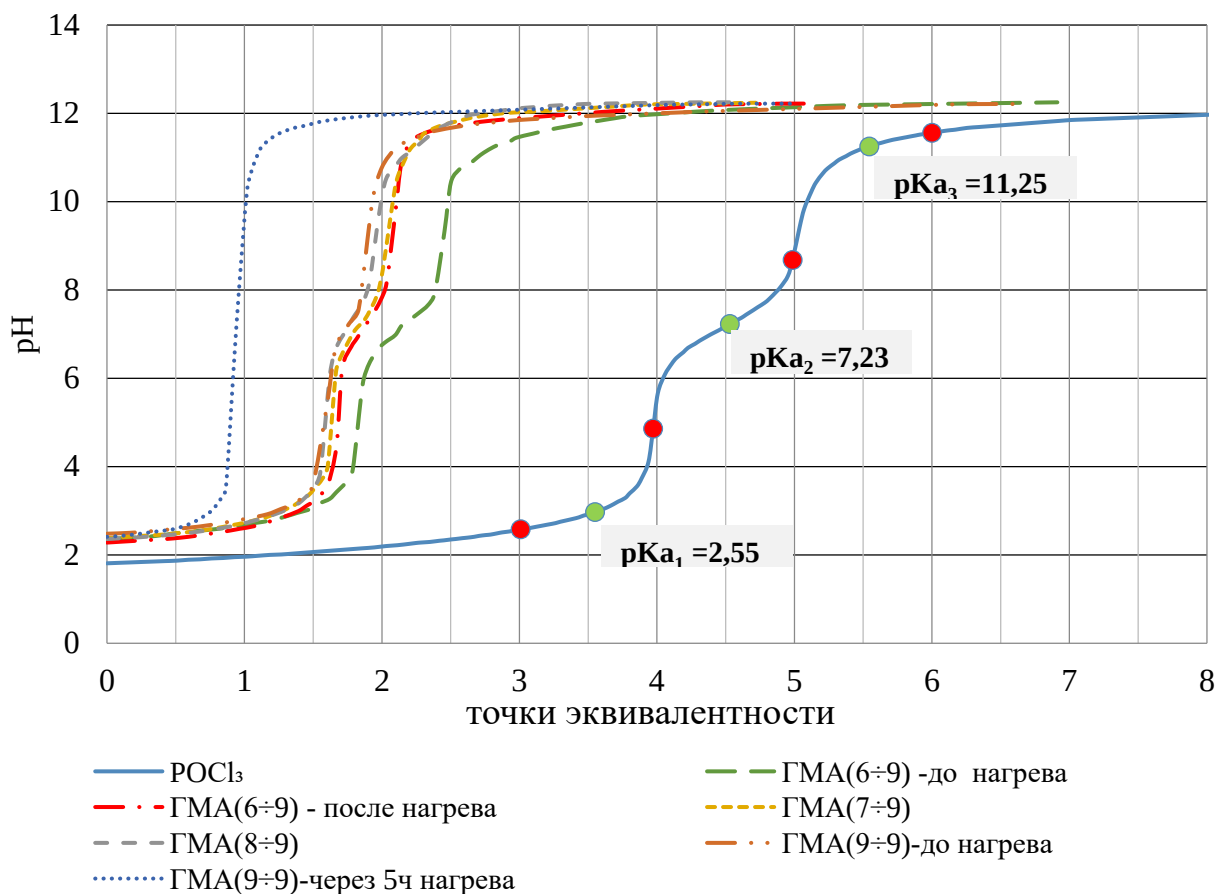


Рисунок 3.12 – Кривые титрования замещения третьего атома хлора и POCl_3

Установлено, что после присоединения $2/3$ эквивалентного количества ГМА и последующего прогрева реакционной массы в продуктах ее гидролиза не содержится сильноокислых групп, что является подтверждением факта последовательного заместительного присоединения ГМА по мере исчерпания наиболее активного хлора.

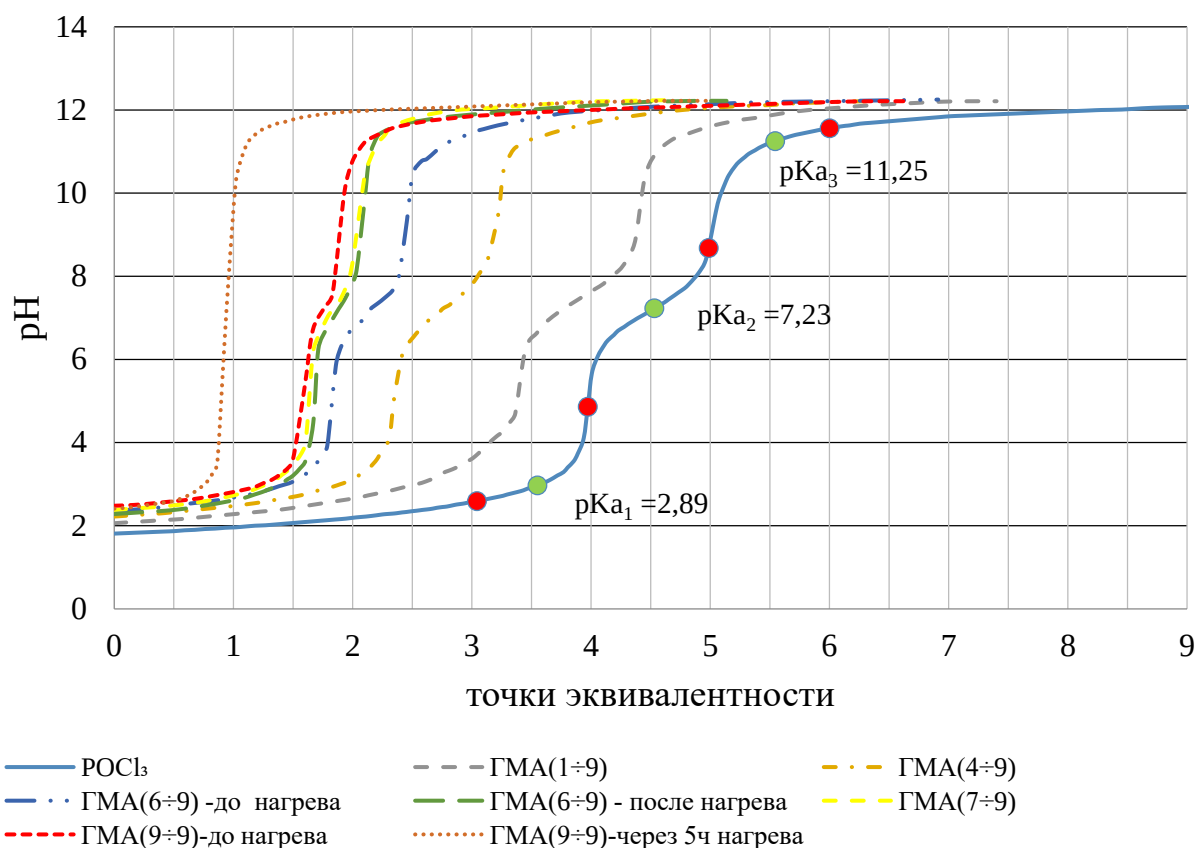


Рисунок 3.13 – Кривые титрования 1/9, 4/9, 6/9, 7/9 и 9/9 замещения атомов хлора и POCl_3

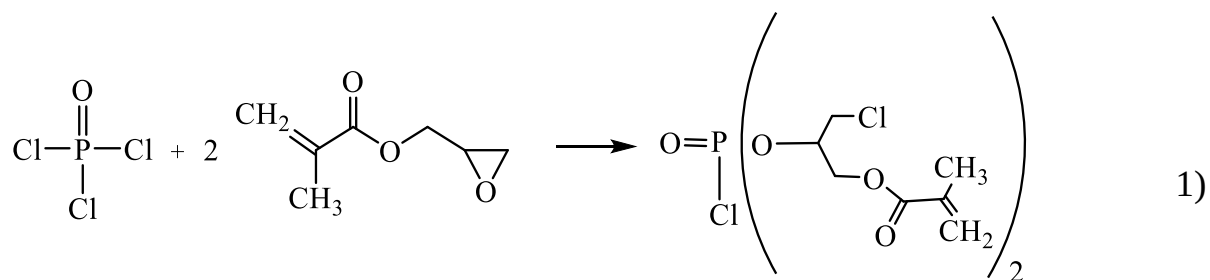
На рисунке 3.13 представлены обобщенные данные потенциометрического титрования продуктов на разных этапах заместительного присоединения ГМА к POCl_3 . Видно, что продукт полного эквивалентного замещения, полученный после 5 часов дополнительного прогрева, титруется одним скачком, характеризующим кислотность конечного продукта.

Таким образом, полученные результаты подтверждают возможность получения соединений со спейсером при использовании бисэпоксидов. Это возможно из-за снижения активности каждого последующего замещаемого хлора у фосфорильной группы в реакциях заместительного присоединения ГМА к POCl_3 . Если бы наблюдалась иная активность хлора у фосфорильной группы, например, каждый последующий хлор активнее предыдущего, то ряд продуктов реакции содержали два и более атомов реакционноспособного хлора, приводящих к

образованию сшитого продукта при взаимодействии с бисэпоксидами. Чего нами не наблюдалось.

3) Синтез фосфорсодержащих олигометакрилатов со спейсерами в структуре

Синтез фосфорсодержащих соединений, содержащих в структуре спейсеры алифатического строения (фрагмент от Э-181) и ароматического строения (фрагмент от ЭД-20), проводили в две стадии. На первой стадии был получен низкомолекулярный полупродукт $[O=P(Cl)(GMA)_2]$ неполного замещения хлора у атома фосфора в соответствии со схемой:



На второй стадии оставшийся непрореагировавший атом хлора замещается бифункциональным эпоксисоединением (диэпоксидом) Э-181 или ЭД-20, связывая два атома фосфора, обеспечивая пространственное разделение бис-[фосфор-ди-эфиракрилатов].

Взаимодействие полупродукта с диэпоксидом осуществляли в массе без использования растворителя. При постоянном перемешивании в интервале температур 50 - 60 °С добавляли полупродукт первой стадии в течение 3 ч. малыми порциями. После завершения добавления полупродукта полученную реакционную массу нагревали до 75 °С и выдерживали 5 часов при постоянном перемешивании. Реакция взаимодействия полупродуктов первой стадии с Э-181, может быть представлена следующей схемой:


$$2 \left(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{Cl})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{O} \right)_2 + \text{O} \left[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O} \right]_n \longrightarrow$$

Продукты исследовали ИК-спектрально (рис.3.14). Из представленного видно, что в ИК-спектре ГМА и конечных продуктов (А-2, А-3) наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний $C=O$ (1718 см^{-1}), $C=C$ (1636 см^{-1}), $R-O-R$ (1152 см^{-1}) и $C-Cl$ (810 см^{-1}). Полосы поглощения при 1008 см^{-1} относятся к колебаниям связей $P-O-C$, и деформационные колебания $P=O$ связей перекрываются с $RCO-O-R$ деформационными колебаниями в области $1230-1370\text{ см}^{-1}$. Пик поглощения при 700 см^{-1} отнесен к колебаниям ароматического кольца, присутствующего в катализаторе (хлорид метилбензетония) и стабилизатора (агидол). Полное исчезновение характерных полос поглощения эпоксидного цикла наблюдается в области 910 см^{-1} и 860 см^{-1} – в результате реакции раскрытия оксиранового кольца. Введение спейсера не сопровождается значительным отличием в спектрах А-2 и А-3. В ИК спектре А-3 полосы в области $\approx 1500\text{ см}^{-1}$ отнесены к колебаниям ароматического кольца спейсера. Отсутствие в продукте реакции эпоксидных групп было также подтверждено аналитически.

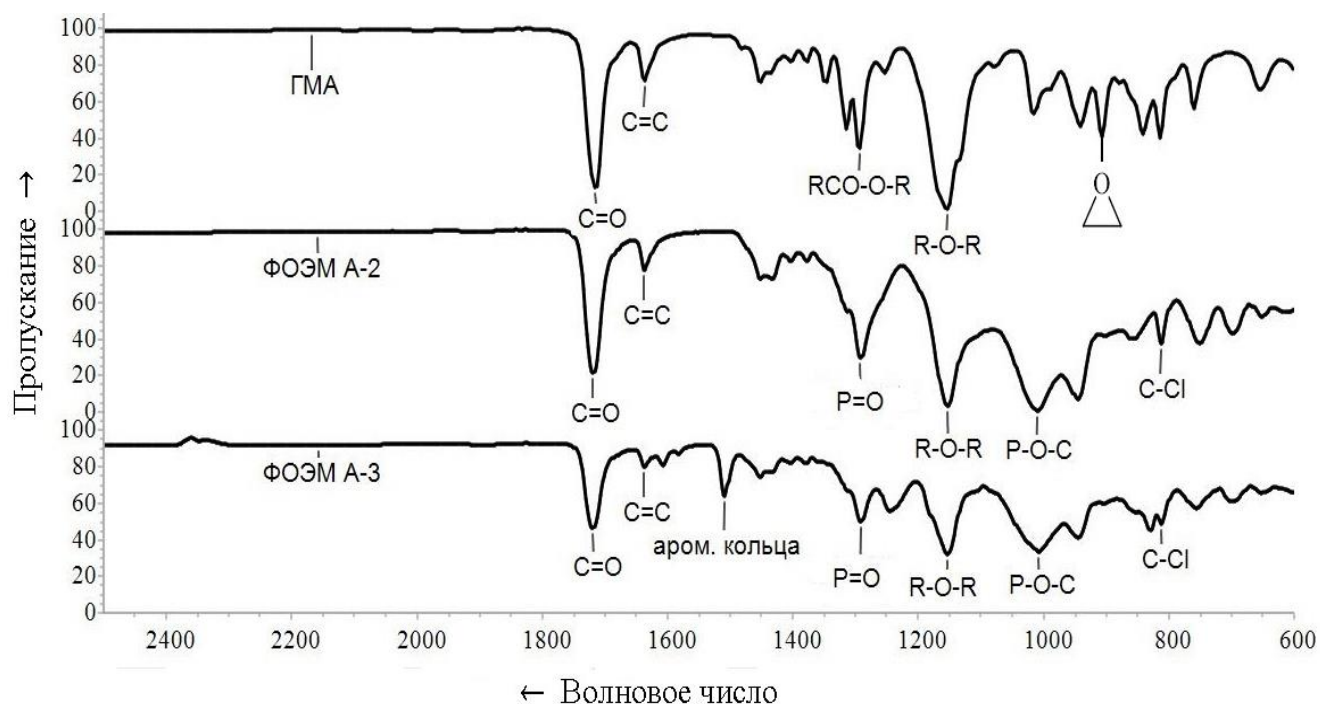


Рисунок 3.14 – ИК спектр ГМА и продуктов А-2 и А-3

Таким образом, был синтезирован ряд сложных фосфорсодержащих олигоэфирметакрилатов. Проведены исследования их свойств, обобщение которых представлено в таблице ниже.

Таблица 3.2 – Характеристики синтезированных ФОЭМ

Наименование продукта	КЧ мгКОН/г	Б.Ч. гBr/100г	Эпоксидное число ω (%)	Плотность ρ , г/см ³	Показатель преломления n_D^{20}	Вязкость по Брукфелду* мПа·с
А-1	24,6	82,08	0,08	1,2394	1,4783	130
А-2	25,5	57,02	0,07	1,2516	1,4809	250
А-3	24,8	97,92	0,08	1,2851	1,5142	4490**

*T=40°C, Шп=40, SR=40 с⁻¹, ** показания определены с использованием шпинделя 52

Полученные продукты характеризуются близкими значениями кислотного числа и практическим отсутствием эпоксидных групп. Уменьшение бромного числа ФОЭМ А-2 определяется эффектом разбавления введением спейсера. Следует учитывать, что изменение молекулярной массы соединения сопровождается увеличением метакрилатных групп до 4. Завышенное бромное число ФОЭМ А-3 определяется присутствием бензольных циклов бисфенола А в структуре спейсера, на которое расходуется дополнительное количество брома при анализе, приводящее к завышению показателя. Строение спейсера оказывает решающее влияние на вязкость продуктов: введение гибкого алифатического спейсера с эфирным атомом кислорода в основной цепи, приводит к увеличению вязкости вдвое по сравнению с ФОЭМ А-1, в то время как структура бисфенола А- остатка ЭД-20, приводит к увеличению вязкости более чем на порядок, что в дальнейшем должно значительно влиять на процесс отверждения и свойства отвержденных полимеров.

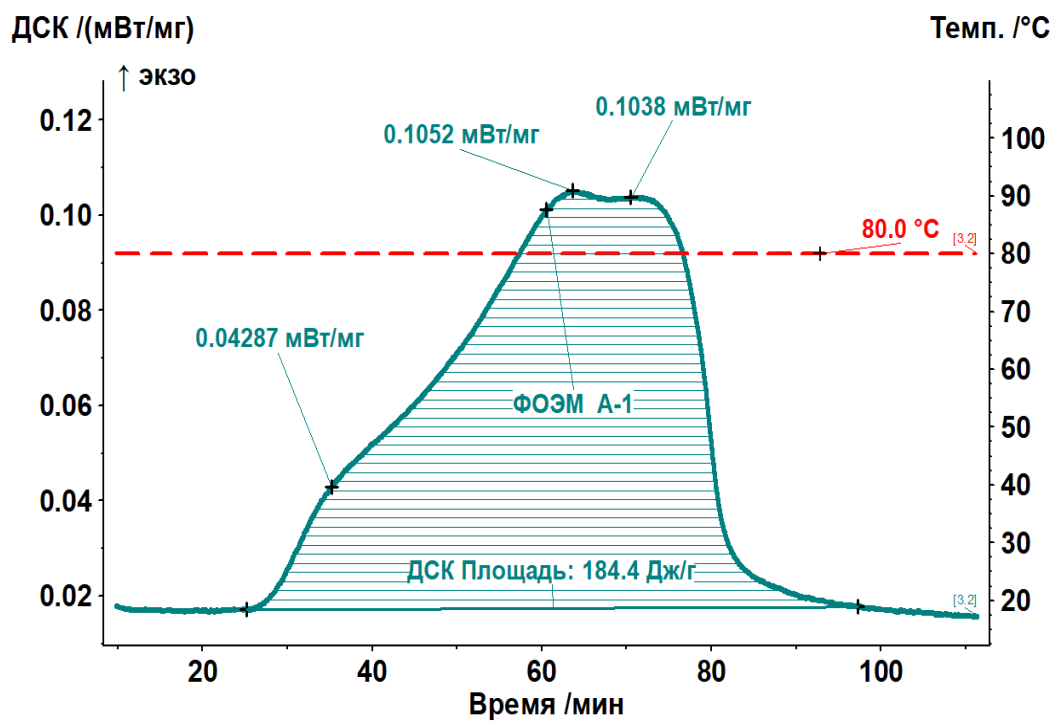
3.2 Оценка влияния спейсеров на процессы пероксидного и фотохимического инициирования соединений методом ДСК

Известно, что фосфорсодержащие метакрилатные олигомеры могут быть отверждены по механизму радикальной полимеризации, посредством пероксидного или фото инициирования. Исследования проводили для двух методов.

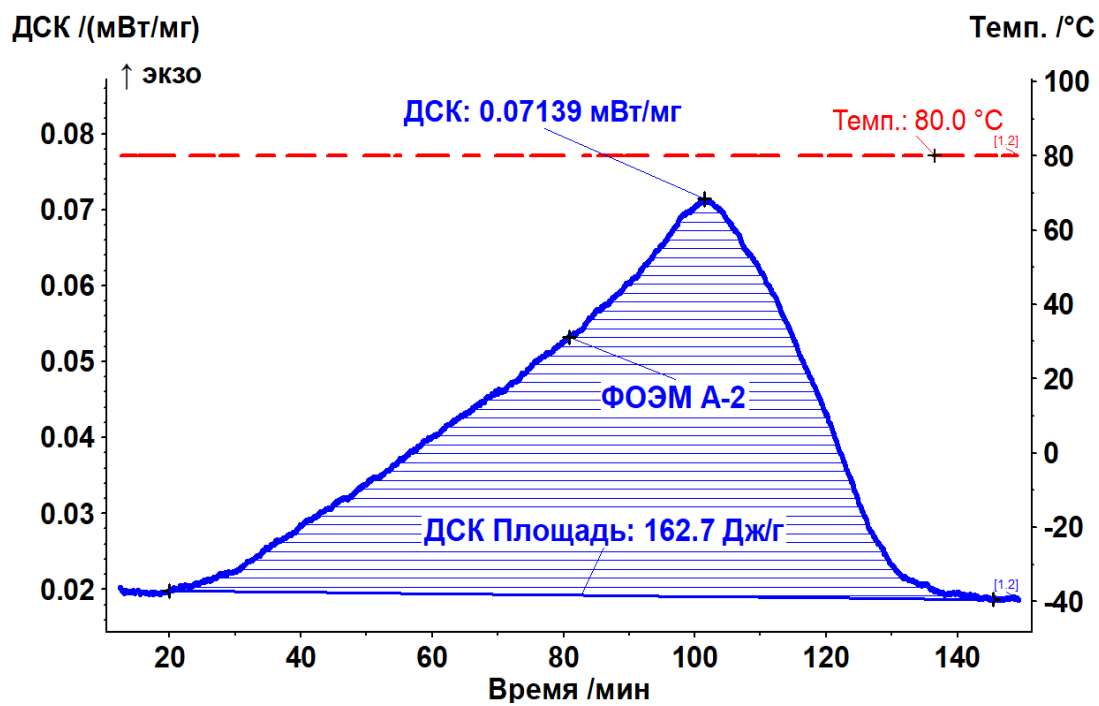
Для пероксидного инициирования полимеризации использовали пероксид бензоила в количестве 1,0 масс.% (рис. 3.15, 3.16 и табл. 3.3). Процесс фотохимической полимеризации проводили под действием УФ-излучения широкого спектра в присутствии 0,5 масс% фото инициатора фенил бис-(2,4,6 – триметилбензоил) фосфин оксида (ВАРPhO) (рис. 3.17 и табл. 3.4). Влияние спейсера на процессы полимеризации оценивали по энтальпии реакции в изотермическом и неизотермическом режимах ДСК, а так же по характеристическим временам процесса полимеризации.

Представленные результаты определения характеристических времен и величин энтальпии пероксидно инициируемой полимеризации А-1, А-2, А-3 (Рис. 3.15) свидетельствуют о значительном влиянии строения ФОЭМ на процесс. Оценку проводили по временам начала, окончания и достижения максимумов тепловыделения в изотермическом режиме. Полимеризация А-1 характеризуется тремя пиками энтальпии на 35, 63 и 70 минутах. Отмечено, что алифатический спейсер в структуре ФОЭМ А-2 и имеющий в два раза большую вязкость, чем ФОЭМ А-1, отличается меньшим временем до начала полимеризации (19 мин), по сравнению с А-1 (25 мин, зависимости а и б, рис. 3.15). Присутствие «гибкого» алифатического спейсера (А-2) значительно изменяет процесс полимеризации, который характеризуется одним максимумом энтальпии на 101 минуте (рис. 3.15, б).

Полимеризация А-3, содержащего «жесткий» спейсер ароматического строения, в указанных условиях ($T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$) не наблюдается и через 200 мин (рис. 3.15, в). Тепловыделение при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ практически отсутствует, однако при температуре 86°C процесс полимеризации А-3 начинается на 9 минуте и протекает мгновенно, с быстрым замедлением к 25 и окончанием к 286 минутам, имея второй максимум энтальпии на 122 минуте. При этом процесс полимеризации беспейсерного ФОЭМ А-1 и А-2, содержащий гибкий алифатический спейсер, завершается на 97 и 145 минутах соответственно.



а)



б)

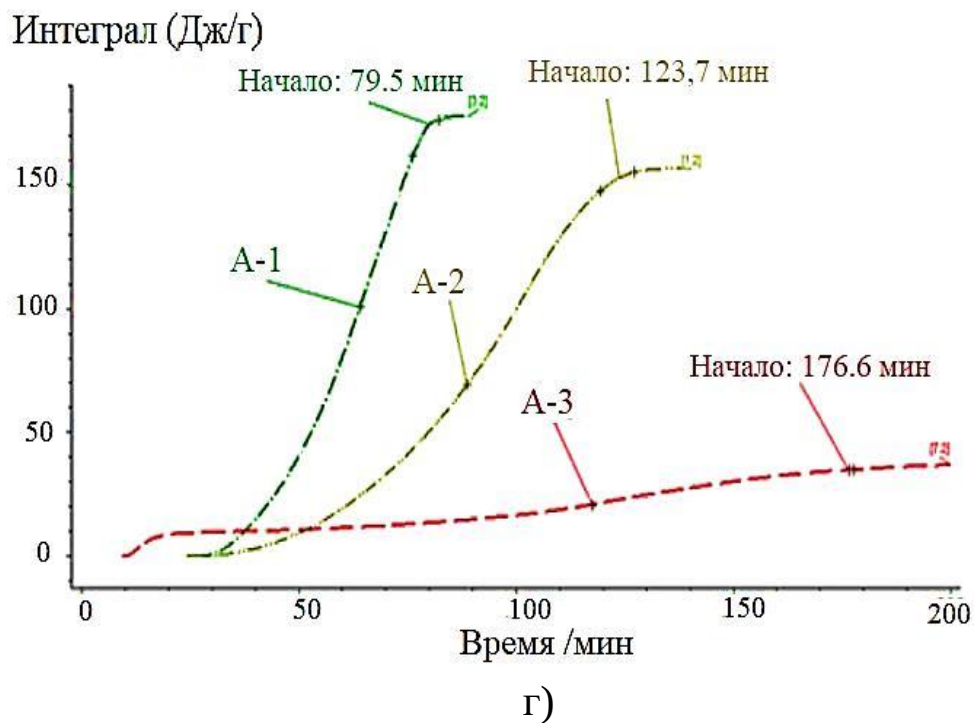
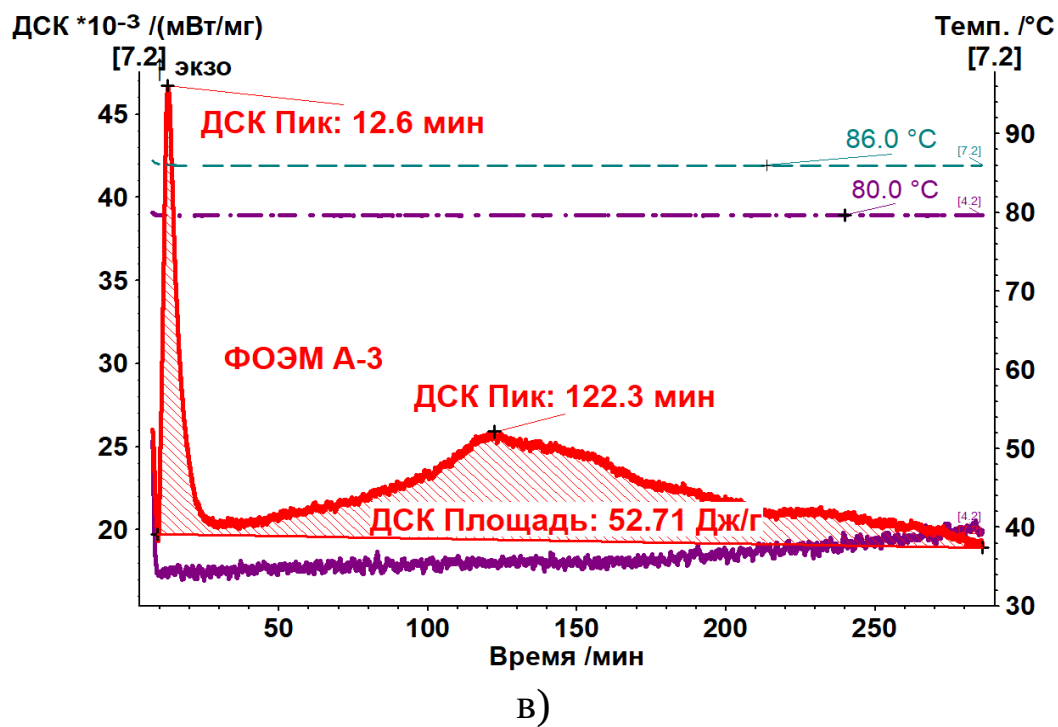


Рисунок 3.15 – Кривые ДСК полимеризации ФОЭМ. Изотермический режим.
[ПБ] = 1,0 % мас.

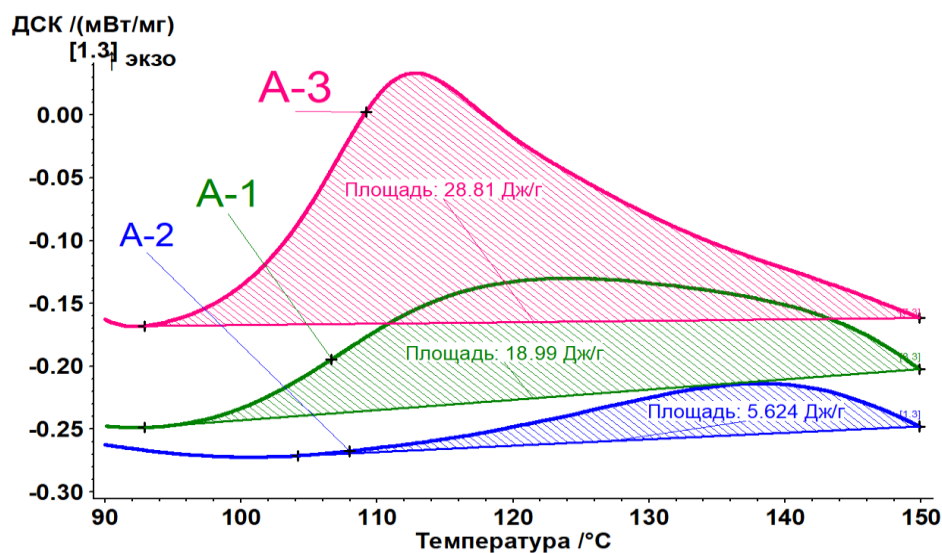
а) - А-1 (80 °C); б) - А-2 (80 °C); в) - А-3 (80 и 86 °C); г) – энтальпия полимеризации

Полноту полимеризации при 80 (А-1 и А-2) и 86 °С (А-3) проверяли в неизотермическом режиме по энтальпии процесса при дополнительном прогреве образцов с 80 (86 °С для А-3) до 150 °С со скоростью нагрева 10°/мин. Граничные температурные условия неизотермического режима определяли предварительными исследованиями А-1 при температурах от 50 до 150 °С.

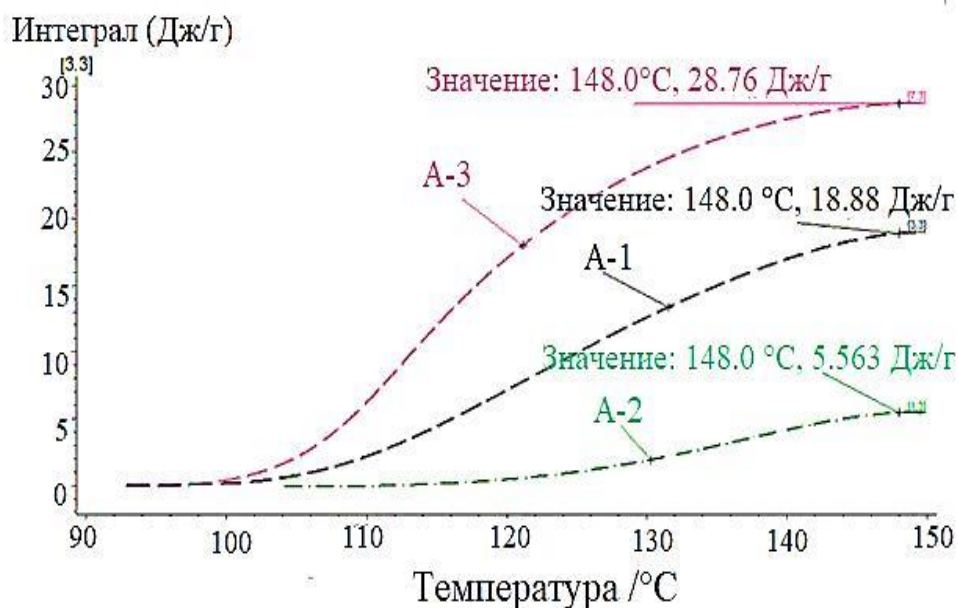
Результаты (рис. 3.16) свидетельствуют о неполной завершенности полимеризации материалов при 80 °С и 86 °С (А-3). Отмечено, что полнота отверждения при 80 °С уменьшается в ряду: (А-2) > (А-1) > (А-3), что подтверждается величинами энтальпии процессов в неизотермическом режиме (рис.3.16, б).

Таблица 3.3 – Результаты исследования пероксидно инициирования отверждения в изотермическом режиме

Образец	Q _{max} , мВт/мг	Время при Q _{max} , мин	Q _{sum} , Дж/г	Q _{sum} , Дж/моль	Q _{sum} , Дж/(моль•экв)
А-1	0,1038	70,5	184,4	0,3185	0,1062
А-2	0,0714	101,5	162,7	0,1368	0,0342
А-3	0,0467	126	52,7	0,0443	0,0111



а



б

Рисунок 3.16 – а и б кривые ДСК пероксидного инициирования фосфорсодержащих олигомеров в неизотермическом режиме

Видно (3.16, б), что при доотверждении в неизотермическом режиме тепловые эффекты процессов не одинаковы. Завершение процесса полимеризации А-3 сопровождается максимальным тепловым эффектом (28,81 Дж/г). Соединение А-2 характеризуется минимальным тепловым эффектом (5,62 Дж/г). Наблюдаемые явления, вероятно, можно объяснить стерическими факторами, ограничивающими глубину процессов полимеризации на первой изотермической стадии, а также отличием концентраций непредельных групп в объеме мономера за счет эффекта разбавления при введении спейсера.

Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии строения ФОЭМ на развитие процесса полимеризации, инициированного пероксидом, что было учтено при подготовке образцов для физико-механических исследований. Термостатирование образцов при отверждении ФОЭМ осуществляли ступенчатым нагревом с 50 до 150 °C с шагом 10 ° и выдержкой 1 час на каждом шаге.

ДСК исследования фотополимеризации проводили под воздействием УФ-излучения (397 нм, при освещенности 0,0172 мВт/см²) в присутствии фенил-

бис(2,4,6-триметилбензоил) фосфиноксида (ВАPhO). Характеристики степени завершенности процессов фотоотверждения синтезированных продуктов иллюстрируют результаты ДСК исследований (рис. 3.17 и табл. 3.4).

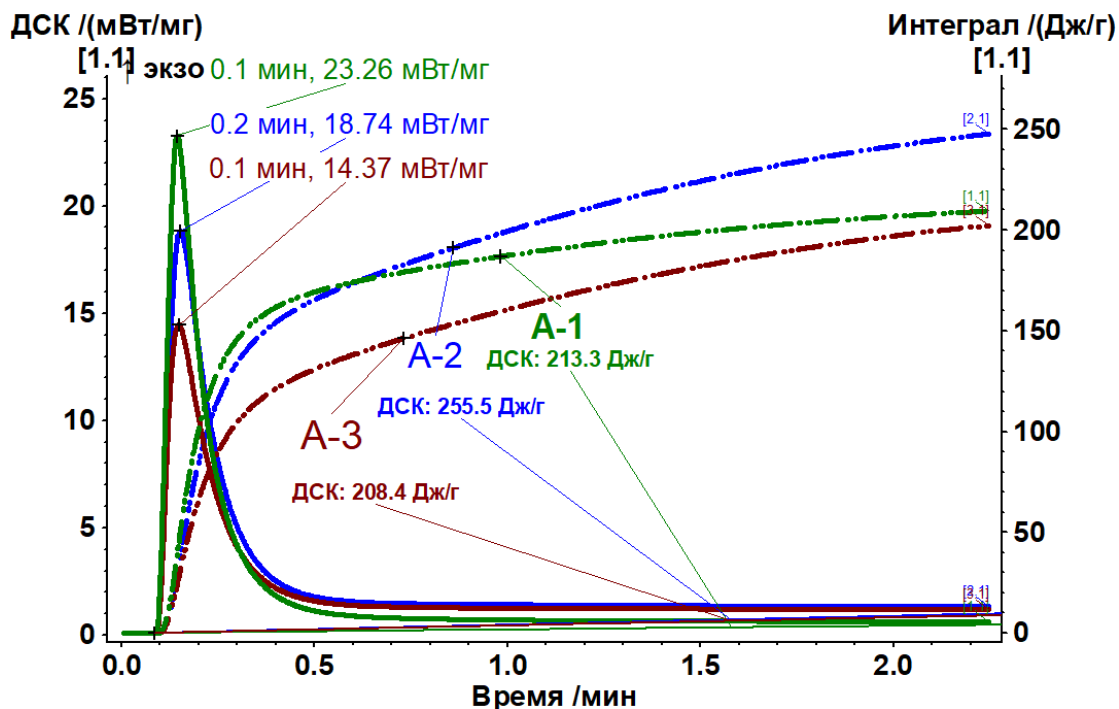


Рисунок 3.17 – ДСК исследования фотоотверждения фосфорсодержащих олигомеров (А -1), (А-2) и (А-3)

Таблица 3.4 – Результаты ДСК исследования фотоотверждения

Тепловые эффекты	Q _{max} , мВт/мг	Время при Q _{max} , мин	Q _{sum} , Дж/г	Q _{sum} , Дж/моль	Q _{sum} , Дж/(моль•экв)
А-1	23,26	0,1	213,3	0,3684	0,1228
А-2	18,74	0,2	255,5	0,2149	0,0537
А-3	14,37	0,1	204,8	0,1722	0,0431

Из представленного видно, что присутствие спейсеров в структурах А-2 и А-3 снижает значение максимума энтальпии процесса фотоотверждения до 18,74 и 14,37 мВт/мг, соответственно, по сравнению с соединением А-1 без спейсера (23,26 мВт/мг).

мВт/мг). Снижение величины максимума энтальпии может быть связано с уменьшением относительной концентрации непредельных групп, возникающей за счет эффекта разбавления при введении спейсера в структуру соединения. При этом видно, что величина суммарного теплового эффекта процесса фотополимеризации увеличилась при введении в структуру алифатического фрагмента до (255,5 Дж/г), а в присутствии ароматического фрагмента уменьшилась до (204,8 Дж/г), по сравнению с образцом А-1 (213,3 Дж/г). Необходимо отметить, что процесс фотохимически инициируемого отверждения протекает мгновенно и полностью в одну стадию, последующий прогрев полимеров до 150 °С дополнительного теплового эффекта не показал.

3.3 Оценка влияния спейсера на динамику фотополимеризации по изменению диэлектрических свойств (ДЭА)

Для оценки изменения диэлектрических свойств олигоэфирметакрилатов в процессе их фотохимически инициированного отверждения использовали измерительный комплект в составе измерителя иммитанса E7-25 и специально изготовленной измерительной ячейки с УФ источниками длиной волны 405 нм, как правило, используемой для SLA печати в 3D принтерах. Исследования основаны на известном факте [143, 144], что отвержденные полимеры обладают повышенными значениями диэлектрических свойств за счет ограниченной молекулярной подвижности в результате образования межмолекулярных химических связей (сшивания, отверждения, структурообразования).

Сконструированный измерительный комплект на основе E7-25 (UVpadE) и измерительной ячейки позволяет оценивать диэлектрические свойства материала (C_a) при действии ультрафиолетового светового потока и фиксировать изменение диэлектрических параметров во времени. По полученным экспериментальным данным была рассчитана степень завершенности процесса отверждения по формуле [145].

$$\beta = \frac{C_a - C_{a\min}}{C_{a\max} - C_{a\min}},$$

где β – степень завершенности;

C_a – текущее значение показателя диэлектрических свойств ячейки;

$C_{a\min}$ – минимальное значение показателя диэлектрических свойств ячейки;

$C_{a\max}$ – максимальное значение показателя диэлектрических свойств ячейки.

На рис. 3.18 показаны полученные результаты для образцов А-1, А-2 и А-3. Видно, что полимеризация фосфорсодержащих соединений в присутствии ВАРhО протекает практически без индукционного периода и характеризуется отсутствием явно выраженного участка формирования геля.

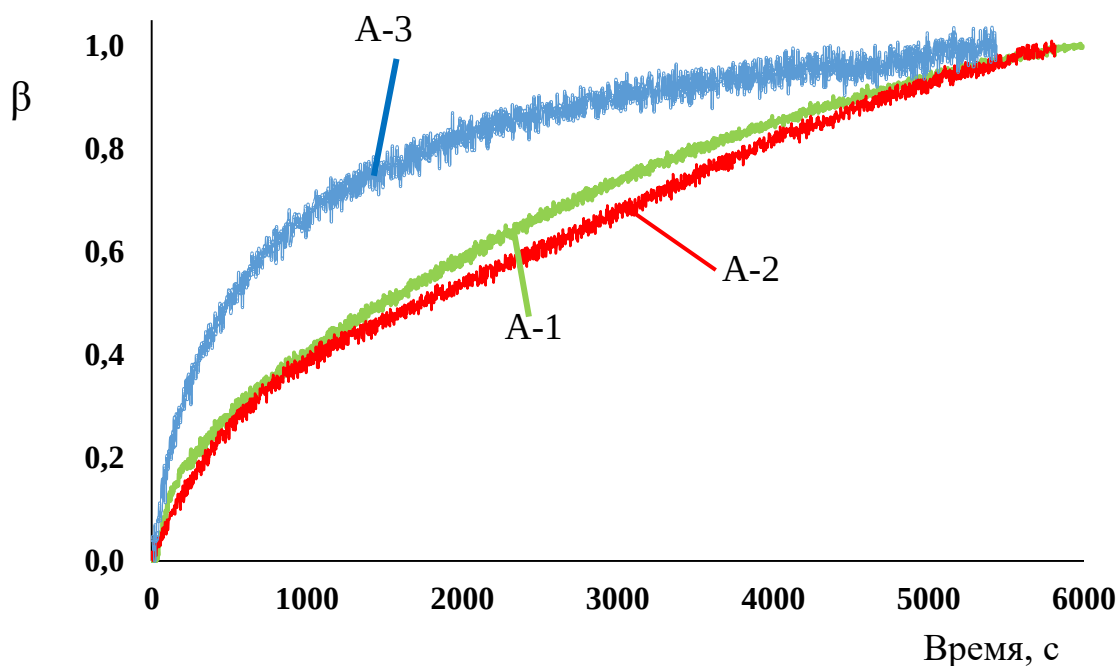


Рисунок 3.18 – Влияние времени фотополимеризации на степень завершенности процесса

Фосфорсодержащие олигомеры А-1 и А-2 отверждаются по сходным механизмам. Полимеризация протекает достаточно быстро до 40% конверсии, затем процесс замедляется, структурирование продолжается эдентично для двух олигомеров, однако не выходит на плато, что может говорить о неполной конверсии, либо, в присутствии постоянного УФ-излучения, протекают реверсивные процессы фотодеструкции, замедляющие основной процесс.

Полученные зависимости (рис. 3.18) имеют практически линейный характер на глубинах превращения до 20%, что свидетельствует о малом влиянии эффекта гелеобразования. Соответственно можно сопоставить влияние строения ФОЭМ на скорость полимеризации, рассчитанную по формуле:

$$V_{0.2} = \frac{1}{\tau_{0.2}},$$

где $\tau_{0.2}$ – время достижения 20% глубины превращения, с

Полученные данные свидетельствуют о влиянии строения спейсера на процессы полимеризации в массе. Определено, что присутствие в структуре соединения алифатического спейсера оказывает незначительное влияние на скорость фотоотверждения материала в массе ($V_{0.2}^{A1}=8.2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $V_{0.2}^{A2}=6.8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$), однако спейсер ароматического строения ускоряет его ($V_{0.2}^{A3}=2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$).

Инициированная фотополимеризация А-3, содержащего малоподвижный спейсер остатка эпоксиолигомера ЭД-20, в структуру которого входят бензольные кольца, характеризуется меньшим временем достижения 50% конверсии, по сравнению с олигомерами А-1 и А-2.

Необходимо отметить, что синтезированные соединения отличаются вязкостью (Табл. 3.2). Соединение А-3 содержит спейсер в виде остатка смолы ЭД-20 (диэпоксид бисфенола А), характеризующееся значением вязкости (4490 мПа·с), что и определяет ускорение фотоотверждения в массе. Аналогичные факты влияния вязкости установлены авторами [151], которые исследовали влияние начальной вязкости соединений на скорость полимеризации. Было показано, что по мере увеличения начальной вязкости состава, происходит увеличение скорости отверждения. В работе [152] приводятся результаты исследования полимеризационной активности метакрилатных производных, в том числе метакрилатного производного бисфинала А. Авторами установлено, что при прочих равных условиях скорость полимеризации зависила только от вязкости смеси, и

наибольшей скоростью характеризовались производные бисфенола А, обладающие максимальной вязкостью.

3.4 Влияние строения спейсера на динамические свойства фотоотвержденных полимеров

В главе представлены результаты исследования динамических механических свойств отвержденных полимеров, определенные методом динамического механического анализа (ДМА) на приборе NETZSCH 242 E Artemis с применением прилагаемых к прибору стандартных методик оценки свойств (условия: двулучий изгиб при мультимастотном испытании 1.0, 2.5, 5.0 и 10.0 кГц, $T = -80 \div 140$ °C). Определено влияние строения спейсера на динамический модуль упругости отвержденных материалов. Результаты представлены на рис. 3.19 и табл. 3.5-3.7.

Из представленных данных ДМА видно, что введение алифатического спейсера (А-2) значительно снижает величину динамического модуля упругости при температурах от - 80 до + 20 °C по сравнению с полимером сравнения (А-1) и полимером на основе А-3, содержащего ароматический спейсер. Данный факт может быть объяснен присутствием в структуре гибкого алифатического спейсера «шарнирных» атомов кислорода, обеспечивающих большую подвижность участков, полимеризованных за счет латеральных метакрилатных групп. Что также отмечается и при температурах выше +40 °C рис 3.19-а.

Зависимость динамического модуля упругости от температуры образца полимера А-3 (рис. 3.19, а) имеет выход на плато в области 80 °C со стабилизацией показателя до 100 °C, определяемой присутствием жесткого ароматического спейсера. В этом случае свойства материала при температурах до 80 °C определяются совместным влиянием спейсера и полимеризованных латеральных фрагментов метакрилатных групп и они мало отличимые от материала сравнения А-1.

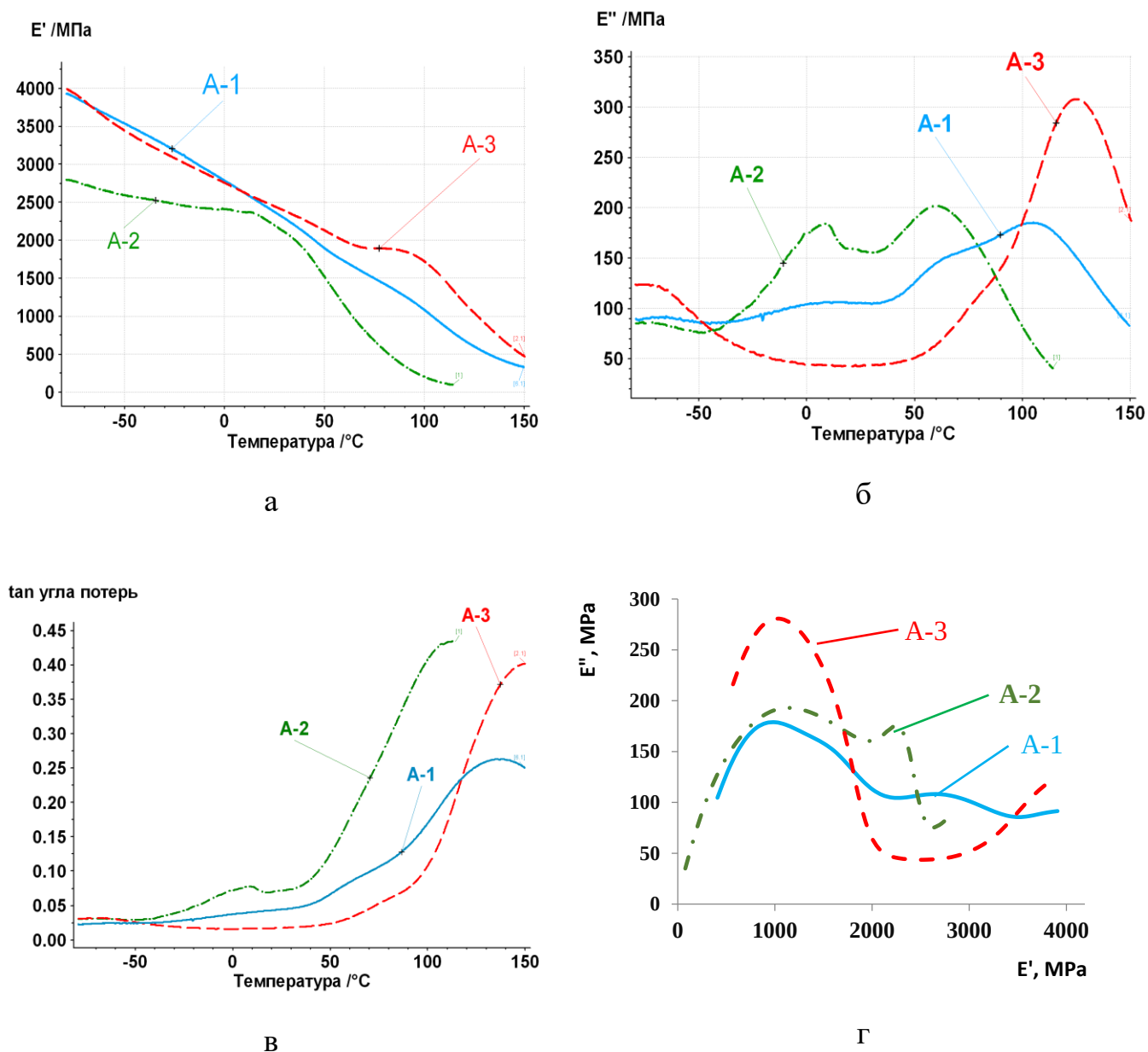


Рисунок 3.19 – Результаты испытаний ДМА отвержденных полимеров

Таблица 3.5 – Влияния строения ФОЭМ на динамические механические свойства фотоотвержденных образцов

Параметр	A-1	A-2	A-3
$E'_{\max}$, МПа	3950	2800	4000
$T_g^{\circ}\text{C}, E'_{\max}$	-	9,5	98,7
E_a , кДж/моль	235,9	401,4	429,2

Выше 70 °С – влияние спейсера увеличивается, придавая материалу меньшую податливость прилагаемым нагрузкам, по сравнению с полимером на основе А-1.

Динамический модуль упругости отвержденного А-3 выше точки T_g (98,7 °С) плавно уменьшается до минимальных значений до 150 °С. Это свидетельствует о том, что полученный полимер в основном состоит из плотно упакованных звеньев, находящихся в застеклованном состоянии, имеющих малую гибкость за счет ароматического спейсера, что при переходе через точку T_g обеспечивает их меньшую подвижность по сравнению с А-1.

Таблица 3.6 – Влияние строения ФОЭМ на динамический модуль механических потерь

Параметр	А-1	А-2	А-3
E''_{max} , МПа	148 / 185	184 / 202	308
T_g °С, E''_{max}	62,1 / 105,1	8,9 / 59,7	124,9

Из графических (рис. 3.19, б) и табличных данных (табл. 3.6) характеристик динамического модуля потерь E'' видно явное влияние типа спейсера в отвержденном материале на пластические свойства полимера и температурные экстремумы, характеризующие структурные изменения полимере от температуры. При этом полимер с алифатическим спейсером характеризуется двумя, более выраженными, чем у образца без спейсера А-1, экстремальными точками, что, вероятно, можно объяснить большей подвижностью высокомолекулярных сшитых фаз за счет присутствия подвижного алифатического спейсера. В температурных зависимостях модуля потерь образца А-3 с жестким ароматическим спейсером, указанные эффекты отсутствуют, свидетельствуя о большей его твердости и меньшей пластичности. Рассмотренные эффекты должны оказывать значительное влияние на физикомеханические свойства материалов при температурах выше 80 °С.

Таблица 3.7 – Влияние строения спейсера на демпфирующий фактор полимеров

Параметр	A-1	A-2	A-3
$\tan\delta$	0,263	0,078 / 0,434	0,401
T_g °C, $\tan\delta$	138,6	8,9 / 113,1	149,7

На рисунке 3.19-в показаны температурные зависимости коэффициента демпфирования ($\tan\delta$).

Полимер на основе **A-2**, характеризующийся большей эластичностью (табл.3.7), имеет два экстремальных значения $\tan\delta=0,078/0,434$, достигаемых при температурах 8,9 и 113 °C соответственно. Увеличение экстремальных значений $\tan\delta$ свидетельствует о больших вязкоэластических свойствах получаемых отвержденных полимеров с гибким алифатическим спейсером, содержащего в своей цепи два «шарнирных» атома кислорода, что должно значительно влиять на его ударную вязкость. При этом полимер на основе **A-3** при температурах до 90 °C характеризуется малыми изменениями $\tan\delta$.

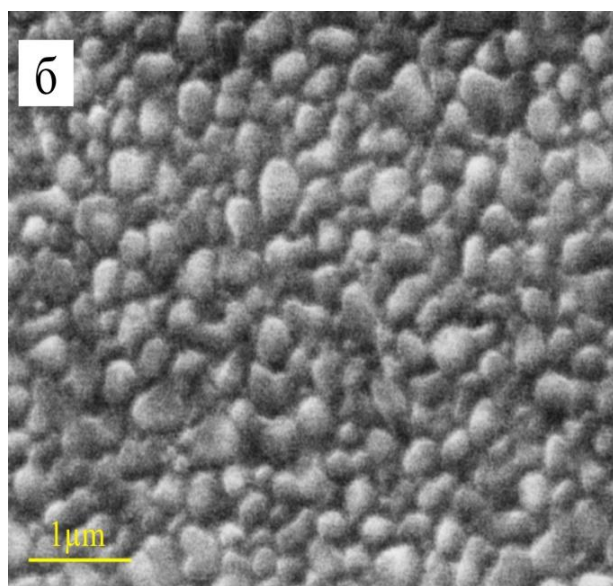
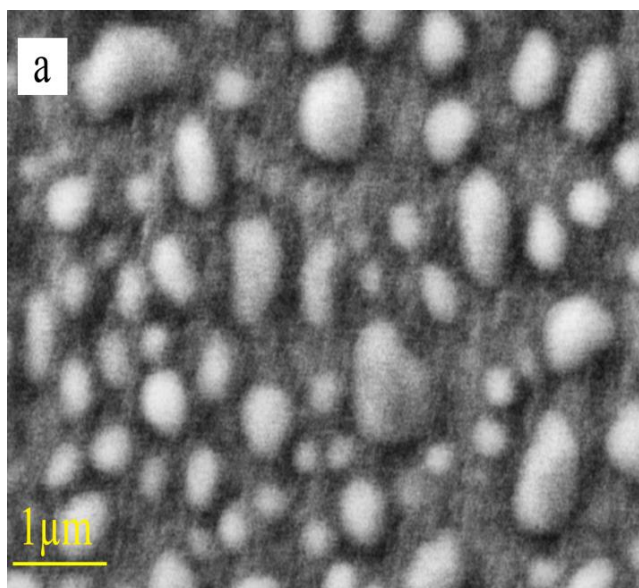
На рисунке 3.19-г представлены графики Коула-Коула, полукруглый характер которых, как правило, характеризует степень однородности отвержденного полимера. Из представленных графических зависимостей видно, что кривые имеют полукруглую форму при значениях динамического модуля упругости от 500 до 2000 МПа, что соответствует температурной области от +35 до 130 °C. На графических зависимостях необходимо отметить незначительные отличия между полимерами A-1 и A-2. Данный факт свидетельствует о малом влиянии алифатического спейсера на вязкоэластические свойства полимера в указанной температурной области. Большее влияние на динамические свойства оказывает спейсер ароматического строения (A-3).

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что полимеры на основе A-2 должны обладать повышенным сопротивлением ударным нагрузкам в области комнатных температур, а полимеры на основе A-3 будут обладать удовлетворительными значениями сопротивлению ударным нагрузкам при

температурах выше 80°C по сравнению с полимером на основе А-1, не содержащего спейсера.

3.5 Микроскопические исследования поверхности скола полимеров

Сопоставление изображений микрофотографий сколов сканирующего электронного микроскопа (рис. 3.20) фото- и пероксидно отвержденных образцов полимеров показало, что при фотоинициируемой полимеризации формируются сферические глобулы диаметром от 773 до 155 нм для полимера на основе А-1 (рис. 3.20-а) глобулы диаметром от 282 нм до 2,652 μm для полимера на основе А-2 (рис. 3.20-в). Для полимера А-3 характерными оказались безглобулярные волнистые поверхности (рис. 3.20-е). В случае пероксидно инициированного отверждения полимеры на основе А-1 и А-3 имеют схожую морфологическую структуру, образуются сферические образования не более 432 нм (рис. 3.20-б и рис. 3.20-ф), а полимер на основе А-2 характеризуется наличием неоднородностей в виде продольных пластин размером от 563 нм до 2,743 мкм (рис. 3.20-г).



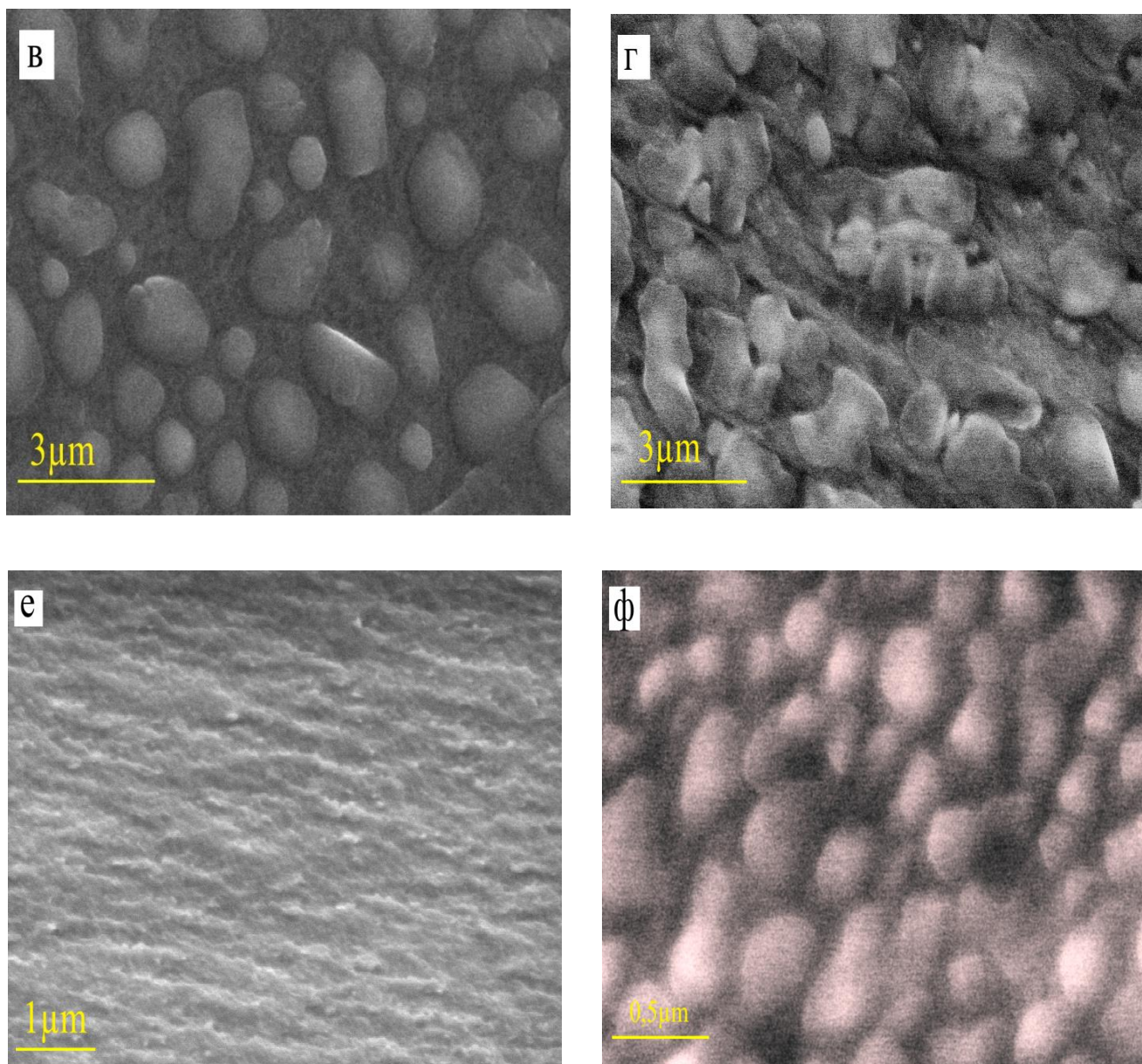


Рисунок 3.20 – Микрофотографии СЭМ,

(а) фотоотвержденного образца А-1, (б) термоотвержденного образца А-1, (в) фотоотвержденного образца А-2, (г) термоотвержденного образца А-2, (е) фотоотвержденного образца А-3 и (ф) термоотвержденного образца А-3.

Статистическая обработка распределения глобул на поверхности сколов по их размерам показала, что при пероксидном иницировании формируются полимеры с более широким распределением по размерам и большей плотностью их упаковки. Это положительно сказывается на физико-механических свойствах полимеров,

увеличивая значения ударной вязкости (для А-2 в 5 раз) и сопротивление изгибу в 4 раза, по сравнению с полимером не содержащим спейсера (рис. 3. 22).

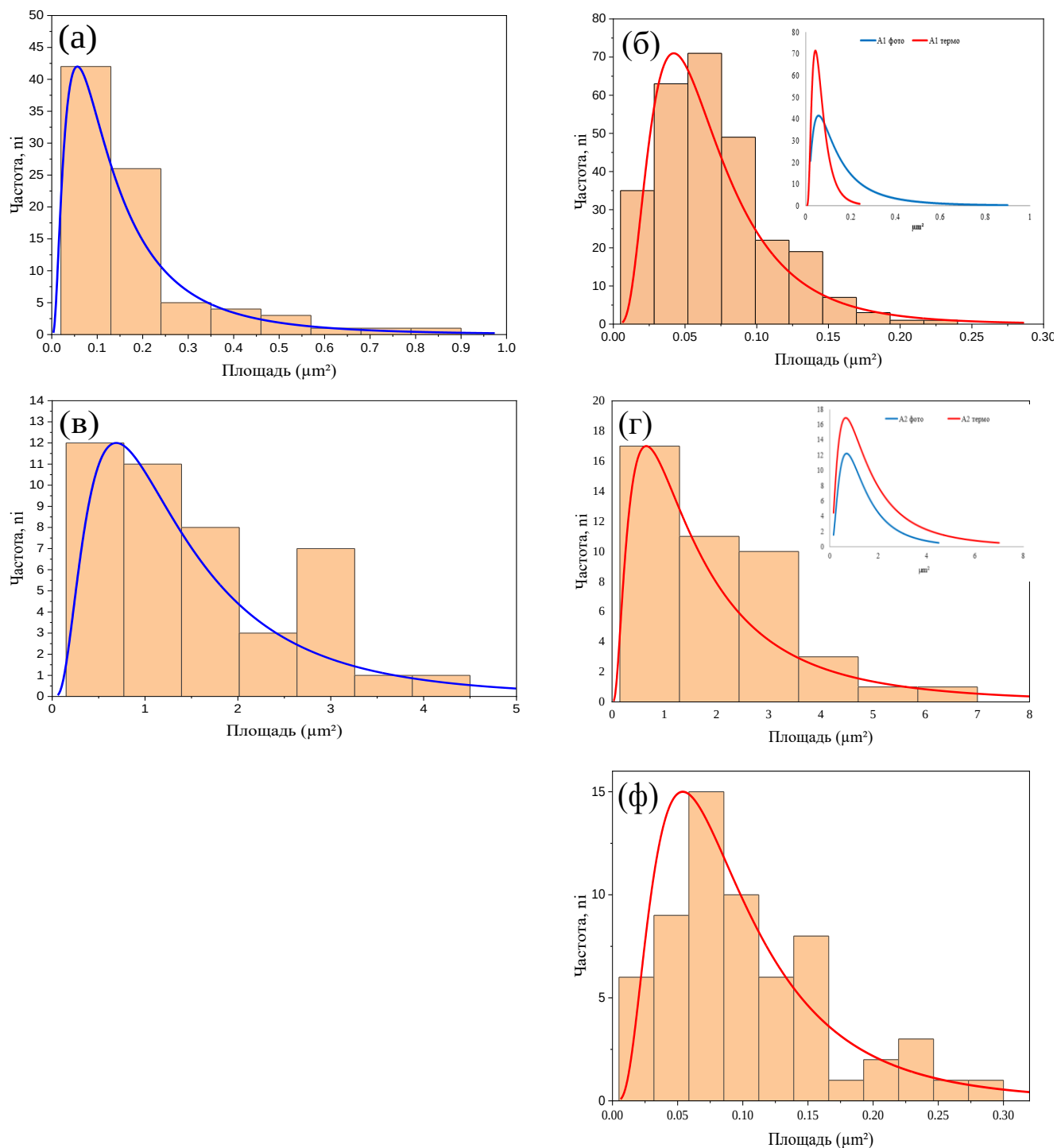


Рисунок 3.21 – Распределение частиц по размерам (а) фотоотвержденного образца А-1, (б) термоотвержденного образца А-1, (в) фотоотвержденного образца А-2, (г) термоотвержденного образца А-2 и (ф) термоотвержденного образца А-3.

3.6 Результаты физико-механических испытаний фосфорсодержащих полимеров

Физико-механические испытания отвержденных полимерных материалов проводились по стандартным методикам. Для фото- и пероксидно отверждаемых образцов модуль упругости при изгибе (E_f), изгибающее напряжение при разрушении (σ_f) и относительная деформация изгиба (ϵ_f , %) приведены в табл. 3.8, а ударная вязкость на рис. 3.22.

Таблица 3.8 – Физико-механические свойства полимеров

Характеристики	Пероксидное инициирование			Фото инициирование		
	A-1	A-2	A-3	A-1	A-2	A-3
Емод (E_f), ГПа	1,21	1,06	1,37	3,14	2,64	2,98
Еразруш. (σ_f), МПа	13,6	59,7	24,7	29,5	52	60,7
dl при разруш., (ϵ_f , %)	1,0	6,8	1,7	0,9	2,0	2,1

Из анализа данных, представленных в табл. 3.8 и рис. 3.22, можно сделать следующие выводы:

Пероксидно отвержденные полимеры, содержащие алифатический («мягкий») спейсер (на основе А-2) по сравнению с полимером на основе А-1 без спейсера, характеризуются значительно большими значениями разрушающего напряжения и прогибом - до 59,7МПа (более чем в 4,4 раза) и 6,8 % (более чем в 6,8 раза) соответственно. При этом наблюдается снижение модуля упругости до 1,06 ГПа. Присутствие ароматического («жесткого») спейсера в исходном мономере (А-3) позволяет получить полимер, характеризующийся увеличенными значениями разрушающего напряжения прогиба при разрушении и модуля упругости до 24,7 МПа, 1,7 % и 1,37 ГПа соответственно. Значительно, в 6 раз, увеличивается сопротивление ударным нагрузкам полимера на основе А-2, содержащего алифатический спейсер с подвижными шарнирными кислородами в структуре спейсера (рис. 3.22). Улучшение физико-механических свойств полностью совпадает

с выводами, полученными при исследованиях динамических механических свойств и микроструктурами исследованиями сколов полимеров.

При использовании фотоинициированного отверждения наблюдается незначительное улучшение физико-механических свойств полимеров на основе А-1 по сравнению с пероксидно инициированным (табл. 3.8, рис. 3.22).

При фотоинициированной полимеризации полученные полимеры на основе спейсерсодержащих А-2 и А-3 обладают меньшим значением модуля упругости, по сравнению с полимером на основе А-1, однако значительно большими прочностными характеристиками. Полимеры на основе А-2 и А-3 обладают значительно большим уровнем физико-механических свойств независимо от способа инициирования полимеризации, по сравнению с полимерами на основе А-1 без спейсера.

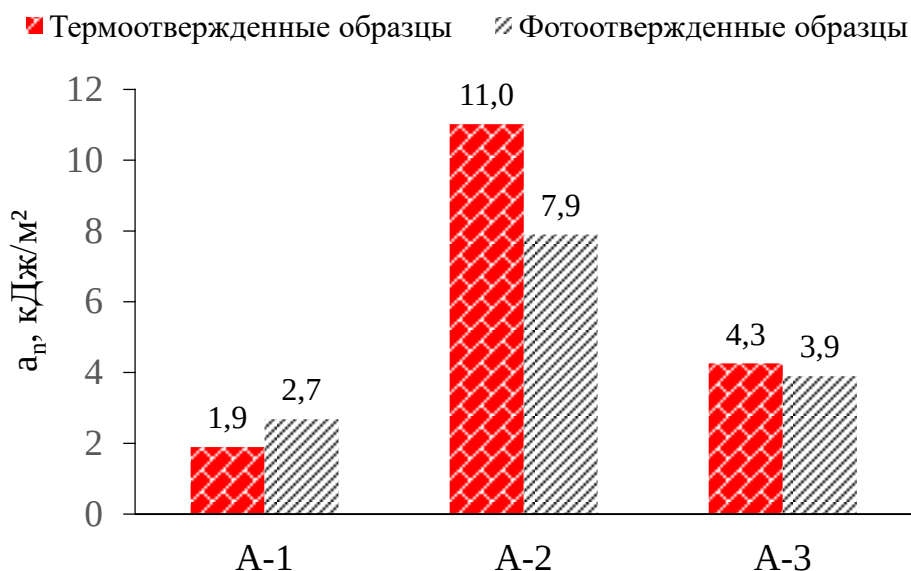


Рисунок 3.22 – Ударная вязкость отвержденных ФОЭМ

Применение термореактивных смол, например, эпоксидных, во многом ограничено их хрупкостью, поэтому полученные материалы могут иметь практическую значимость для многих областей применения.

3.7 Влияние спейсера и его строения на теплостойкость полимеров

Для оценки влияния строения спейсера на термическую стабильность, динамику пиролитического разрушения и количества коксового остатка, образующегося после термодеструкции, были проведены термогравиметрические исследования полимеров на основе синтезированных соединений А-1, А-2 и А-3. На рис. 3.23 показаны кривые термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТГ).

Результаты испытаний пероксидно отвержденных полимеров показали, что температура начала деструкции полимеров на основе А-1 и А-2 соответствует ~180 °С. Присутствие «жесткого» спейсера в полимерах на основе А-3 увеличивает температуру начала деструкции полимеров до ~215 °С, что свидетельствует о повышении его термостойкости.

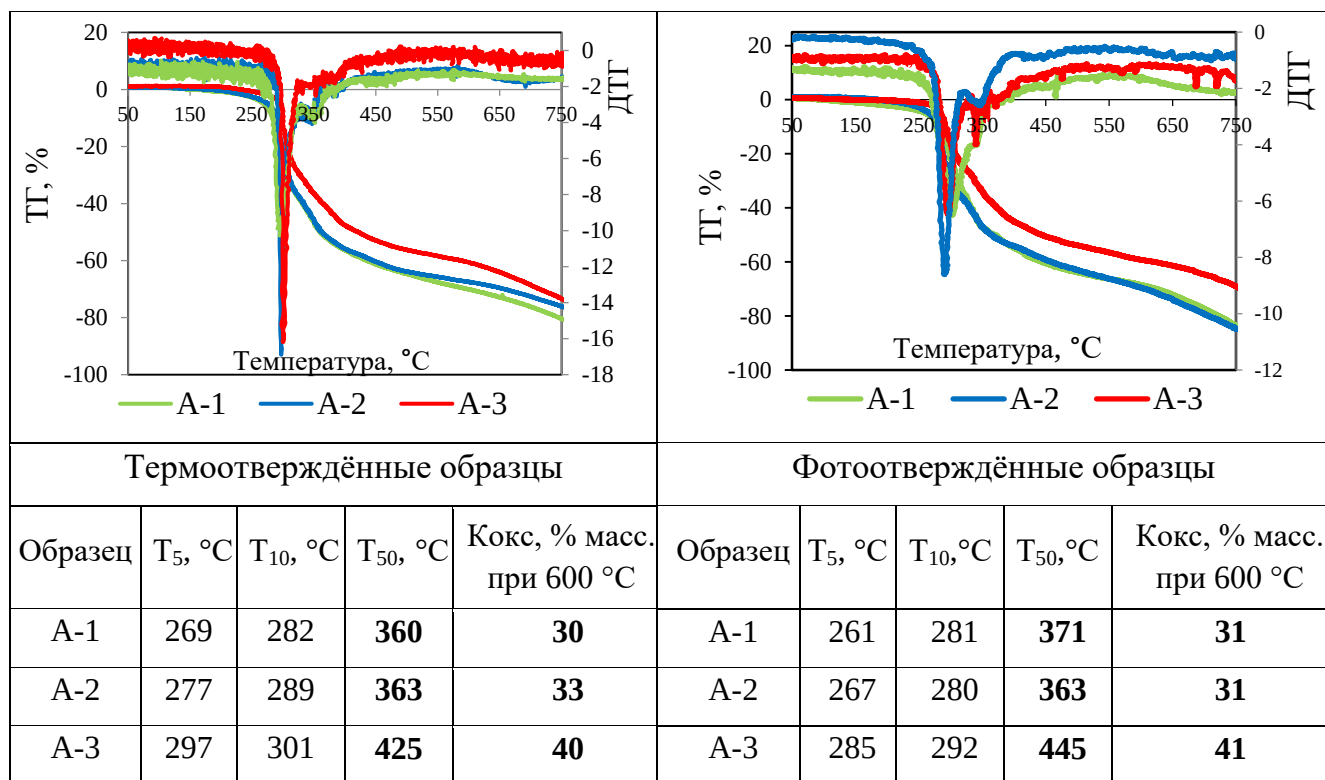


Рисунок 3.23 – Дериватографические исследования термо и фото-отверждённых образцов А-1, А-2 и А-3

Присутствие «мягкого» спейсера в полимере (А-2) замедляет процесс его деструкции на стадии 5% потери массы (Т5%, 277 °С) по сравнению с полимером на основе А-1 (Т5%, 269 °С). Небольшое повышение термостабильности может быть связано с повышенной функциональностью олигомера (она равна 4 для А-2 и А-3, так как олигомеры содержат 4 метакрилатные группы), что увеличивает относительную плотность сшитого полимера. Для образца А-3, содержащего «жесткий» объемный спейсер, наблюдается значительное увеличение температуры термодеструкции на начальной стадии разложения материала (Т5%, 297 °С), по-видимому, определяемое наличием ароматических колец в спейсере олигомера.

Кроме того отмечено, что масса коксового остатка при 600 °С зависит от строения исходных олигомеров. Действительно, образец А-3 имеет наибольшую термостойкость, о чем свидетельствует масса коксового остатка при 600 °С, которая составляет около 40 % от начальной массы, по сравнению с 30 и 33% мас. для образцов А-1 и А-2, соответственно.

Из вышеизложенного следует, что введение в структуру олигомера спейсера ароматического строения значительно повышает термостойкость отвержденных полимеров на его основе. Присутствие в структуре олигомера алифатического спейсера незначительно влияет на показатель по сравнению с полимером на основе А-1 без спейсера.

В целом результаты дериватографических исследований (рис. 3.23) пероксидных полимеров свидетельствуют о несколько более высокой их термостабильности по сравнению с фотоотвержденными материалами.

3.8 Свойства композитов на основе отвержденных синтезированных соединений

Синтезированные фосфорсодержащие олигоэфирметакрилаты применяли в качестве связующих для изготовления композиционных материалов (КМ) с использованием стеклоткани.

Композиты готовили по технологии вакуумной инфузии. Приготовленные образцы семислойной стеклотканной основы пропитывали синтезированными олигоэфирметакрилатами. Отверждение композитов проводили с учетом ДСК исследований в термошкафу по разработанной схеме, обеспечивающей монолитность изделия.

Физико-механические свойства и сопротивление действию огня исследовали в лаборатории кинетики процессов горения (ПРОТОКОЛ № 02-КИ/ПР-22) института химического кинетики и горения СО РАН (г. Новосибирск). Результаты представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Физико-механические свойства композитов и их КИ

Состав связующего	Р, %	Модуль упругости E , GPa (удельная)	Прочность R_m , МПа (удельная)	Предельная деформация A_t , %	КИ, %	
					Полимер	Композит
А-1	5,35	14,85	352	2,51	34,3	40,0
А-2	5,21	14,69	384	2,66	33,1	37,6
А-3	4,78	14,51	379	2,59	32,3	36,0
ЭД-20	-	-	318	-	21,4	21,5

Из представленного видно, что введение в структуру ФОЭМ спейсера незначительно влияет на модуль упругости, определенный в лабораторных условиях ($T=22\text{ }^{\circ}\text{C}$) при одноосных деформациях, что соответствует проведенным динамическим исследованиям отвержденного связующего. Введение спейсера, как алифатического, так ароматического строения, обеспечивает повышение прочности на 32 и 27 единиц соответственно. Алифатический спейсер оказывает большее влияние на показатель предельной деформации.

Характеристики горючести (КИ) как полимеров, так и композиционных материалов, свидетельствуют о том, что их можно отнести к негорючим материалам.

3.9 Результаты испытаний на тепловыделение

Образцы стеклопластиков были испытаны на тепловыделение в соответствии с требованиями авиационных норм (АП 25 Приложение F часть IV). Метод испытаний изложен в ГОСТ Р 57928-2017.

Испытания выделения тепла при горении проводили на образцах композитов толщиной 1,20–2,72, и результаты представлены в таблице 3.10. Все испытания, для обеспечения максимальной воспроизводимости, проведены в один день, при одной и той же настройке оборудования и калибровке.

Из данных таблицы 3.10 видно, что образцы из стеклопластиков типа 10.1-10.2-10.3 (образцы сравнения на основе ЭД-20) имеют максимальные значения пикового тепловыделения и общее количество тепла, выделившегося в течение первых двух минут испытаний. Также следует отметить, что эти образцы в процессе испытаний практически полностью выгорали, оставались только слои стеклоткани с небольшим серым налётом (табл. 3.10).

Таблица 3.10. – Результаты испытаний на тепловыделение

Наименование материала	Толщина, мм	Масса до испытаний, г	Пик, кВт*м ²	Общее за 2 мин, кВт*мин/м ²	Время достижения максимума, с
А-1	1,47	45,85	120	101	38
	1,33	44,40	115	87	37
А-2	1,22	41,60	113	78	36
	1,20	45,44	129	86	34
А-3	1,25	39,49	112	76	34
	1,35	39,48	119	69	33
10.1	1,32	38,76	199	135	43
	1,31	39,10	225	146	42
10.2	1,72	47,63	206	208	63
	1,72	49,72	236	197	57
10.3	1,38	40,82	154	125	46
	1,32	39,47	176	121	38

По результатам испытаний видно, что образцы стеклотекстолитов на основе ФОЭМ (А-1, А-2 и А-3) имеют тепловыделение в 1,5-2 раза ниже, чем образцы 10.1-10.2-10.3. Причем образцы А-1, А-2 и А-3 выгорали в меньшей степени, поверхность образцов оставалась черной, скрепление слоев стеклоткани между собой оставалось (рис. 3.24), но было очень слабым (образец легко складывался пальцами). Наибольший интерес представляют образцы композиции А-3, имеющей наименьшее тепловыделение. Рекомендовано изготовить на основе А-3 и испытать образцы трехслойных сотовых панелей интерьера.



Рисунок 3.24 – Фотографии образцов после испытаний на тепловыделение.

Необходимо отметить, что несоответствие образцов материалов требованиям по тепловыделению не запрещает, а только ограничивает области возможного применения материалов в авиационной отрасли: Требования по тепловыделению распространяются только на панели стен, потока, перегородок пассажирской кабины транспортного самолета с количеством пассажиров больше 20. Требования по тепловыделению не распространяются на панели пола пассажирской кабины, а также на панели стен и потолка вне мест постоянного пребывания пассажиров (туалеты, коридоры, кухня, кабина пилотов, багажно-грузовые отсеки), а также на конструкции внешнего контура (фюзеляж, киль, крыло, рули высоты и направления и т.п.). Также требования по тепловыделению не распространяются на самолеты

легкой категории (АП-23), очень легкие самолеты (АП-ОЛС), вертолеты нормальной (АП-27) и транспортной (АП-29) категорий.

3.10 Испытания на дымообразование

Дымообразующую способность фосфорсодержащих композитов оценивали по результатам удельной оптической плотности дыма в режимах горения и тления через 2 мин после начала эксперимента (D_2), через 4 мин (D_4) и максимально достигаемую в процессе испытания ($D_{\text{макс}}$). Полученные данные представлены в табл. 3.11.

Таблица 3.11. – Результаты испытаний на дымообразование

Наименование материала	Толщина, мм	Масса, г	Режим испытания	Показатели дымообразования			
				D_2	D_4	$D_{\text{макс}}$	$T_{\text{макс}}$
А- 1	1,27	10,10	Горение	103	112	113	190
	1,21	10,20		112	115	117	175
	1,21	9,94	Пиролиз	35	70	74	335
	1,18	9,98		43	79	82	320
А-2	1,20	9,64	Горение	82	96	97	225
	1,14	9,26		101	102	106	150
	1,16	9,87	Пиролиз	40	60	64	330
	1,20	9,46		38	56	60	340
А-3	1,15	9,95	Горение	141	141	146	140
	1,18	10,13		155	155	173	125
	1,18	10,40	Пиролиз	67	104	107	305
	1,21	9,94		48	65	72	380
10.1	1,25	9,75	Горение	192	233	237	195
	1,29	9,61		203	217	225	175
	1,24	9,75	Пиролиз	17	73	132	720
	1,27	9,72		11	45	112	880

Установлено, что стеклопластик, содержащий в своём составе связующее со спейсером алифатического строения (А-2), имеет наименьшее значение коэффициента дымообразования в режиме горения ($D_4 = 99$) и в режиме тления (D_4

= 58). Для стеклопластика на основе связующего А-1 (без спейсера) наблюдается незначительное увеличение значения Д4 в режиме горения до 114 ед., превышая на 14% допустимое значение. Образец композита на основе А-3 (содержащего в своём составе ароматический спейсер) показывает значительное увеличение показателя дымообразования до 148, что на 48% больше по сравнению с материалом на основе А-2. Ожидаемым фактом является повышение содержания дыма при сгорании композитов, в полимерных связующих которых используются производные ароматических углеводородных соединений [146, 147].

Образцы композитов на основе смолы ЭД-20 (10.1) имеют дымообразующую способность примерно в два раза большую, чем образцы стеклопластиков на основе фосфорсодержащих связующих. Можно отметить, что их значения Д4 превышают 200 ед. в режиме горения, превышая допустимые авиационными правилами значения.

По теплообразованию и дымовыделению композитные материалы на основе всех синтезированных связующих удовлетворяют авиационным требованиям АП 25 Приложение F часть IV и V, и после дополнительных исследований могут быть рекомендованы для изготовления перегородок багажных отделений, технологических проходов и других конструктивных элементов авиационной техники (Протокол № 03-ТВ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлена возможность получения негорючих стеклопластиков, изготовленных с использованием фосфорсодержащих олигоэфирметакрилатных связующих, синтезированных на основе трихлороксида фосфора, глицидилметакрилата и диэпоксидов.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Впервые синтезированы и определены строение, свойства соединений и горючесть отвержденных фосфорсодержащих олигоэфирметакрилатов на основе трихлороксида фосфора, глицидилметакрилата и диэпоксидов Э-181 и ЭД-20.
2. Методами ДСК и ДЭА установлено, что полученные ФОЭМ могут отверждаться фото- и пероксидным иницированием. Присутствие и строение спейсера оказывает влияние на скорость и тепловые эффекты обоих методов иницирования. ДЭА исследованиями установлено, что присутствие в структуре соединения алифатического спейсера оказывает незначительное влияние на скорость фотоотверждения материала в массе ($V_{0,2}^{A1}=8.2 \cdot 10^{-4}$, $V_{0,2}^{A2}=6.8 \cdot 10^{-4}$), однако спейсер ароматического строения увеличивает скорость отверждения ($V_{0,2}^{A3}=2 \cdot 10^{-3}$).
3. Методом динамического механического анализа установлено, что присутствие в структуре ФОЭМ алифатического спейсера обеспечивает большую подвижность латеральных полимеризованных метакрилатных групп и значительно снижает величину динамического модуля упругости при температурах от - 80 до + 20 °С по сравнению с образцами полимера без спейсера. «Жесткий» ароматический спейсер в полимере ФОЭМ приводит к меньшей чувствительности динамического механического модуля к действию температуры при 80 – 100 °С.
4. Установлено, что введение спейсера алифатического и ароматического строения в структуру ФОЭМ увеличивает пластические свойства отвержденных полимеров по сравнению с полимером, не содержащим спейсер. При этом ударная вязкость образцов полимеров уменьшается в ряду А-2 > А-3 > А-1 и для полимеров на основе ФОЭМ, содержащих алифатический спейсер, превышает показатель образца сравнения (без

спейсера) более чем в 5,0 и 3,0 раза для пероксидно- и фотоотвержденных полимеров соответственно. Пероксидно- и фотоотвержденные полимеры на основе ФОЭМ, содержащего ароматический спейсер, обладают в 3,0 и 1,5 раза большей ударной вязкостью соответственно. Наблюдаемые изменения объясняются, в том числе, отличием в строении сформированной макроструктуры отвержденных полимеров.

5. Установлено, что на начальной стадии ($T_{5\%}$, 277 °C) термодеструкция ФОЭМ А-2 происходит с меньшей скоростью по сравнению с А-1 ($T_{5\%}$, 269 °C). Термодеструкция А-3 протекает при более высоких температурах и с увеличением коксового остатка с 31 до 41 %.

6. Отвержденные связующие со спейсером в структуре характеризуются КИ > 32% об. Полученные стеклотканевые композиционные материалы на основе ФОЭМ А-2 и А-3 обладают повышенными прочностными характеристиками и КИ 36 и 38% об. По тепло- и дымовыделению полученные композитные материалы удовлетворяют авиационным требованиям АП-25 Приложение F часть IV и V.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Институт химической кинетики и горения СО РАН
(лаборатория кинетики процессов горения)

ПРОТОКОЛ № 02-КИ/ПР-22

проведения испытаний материала на горючесть и прочностные свойства.



1 Место, дата и условия проведения испытаний

1.1 Испытания проводились 22 мая 2022 года в лаборатории кинетики процессов горения Института химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск.

1.2 Испытания проводились в нормальных климатических условиях с использованием методики согласно ГОСТ 12.1.044-89 п.4.14.

1.3 Механические свойства были оценены по ГОСТ 25.601-80 Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания плоских образцов на растяжение при нормальной, повышенной и пониженной температурах

2 Цель испытаний

2.1 Экспериментальное определение кислородного индекса и прочностных свойств стеклопластика и связующего, изготовленного в Волгоградском государственном техническом университете (ВолГТУ), руководитель работ - зав.каф. «ОиНХ» д.т.н. О.О.Тужиков.

3 Объект испытаний

Полимерный и стеклополимерный материал на основе эфиракрилатных соединений фосфора (V), произведенный в ВолГТУ, а так же образцы на основе эпоксидной смолы ЭД-20.

4 Программа и методика испытаний

4.1 Образец помещается вертикально в установку по определению кислородного индекса ОКИ-1 с воздухопроводной трубой длиной 450 мм и диаметром 68 мм. Размеры образцов 80 мм x 10 мм x 1.5 мм. Источником воспламенения горючего материала является специальная бутановая горелка с широким пламенем. Поджог верхней части образца осуществляется открытым пламенем размером 10÷15 мм по варианту Б – с захватом боковых поверхностей. Объемный расход воздуха величиной 145 ± 0.2 см³/с обеспечивает линейную скорость обдува материала ~4 см/сек. В момент начала проведения испытания включают записывающее изображение устройство и измерительное оборудование. После «разгорания» верхнего торца образца поток воздуха не прекращается и фиксируется время горения или погасания образца. При искомой концентрации кислорода образец должен потухнуть в течении 1÷3 с и не возгораться заново в течении 1 с.

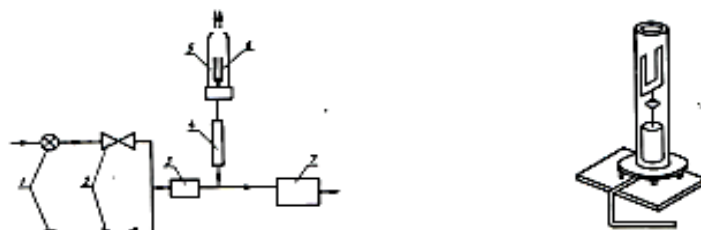


Рис.1 1-вентили баллонов, 2- регуляторы расходов воздуха и кислорода, 3 – смеситель, 4 – уравниватель, 5-труба кварцевая, 6- держатель, 7- измеритель концентрации кислорода.

4.2. Механические свойства были оценены с помощью электромеханической универсальной испытательной машины Zwick/Roell, имеющей в своем составе встроенные экстензометр и динамометр. Скорость испытания 1 мм/мин. Деформации измерялись внешним экстензометром с точностью замера 0,33 мкм. Сила замерялась динамометром. Прочность образцов совпадает с нагрузкой разрушения. Размер образцов 20x100 мм.

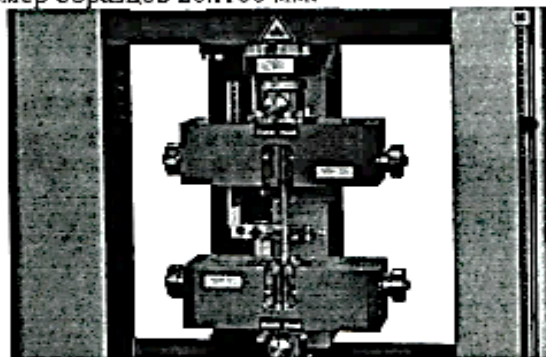


Рис. 2. электромеханической универсальной испытательной машины Zwick/Roell

5 Испытательное оборудование

Схема испытательного стенда приведена на рис.1. и рис.2. Характеристики испытательного оборудования, применяемого при экспериментах, приведено в таблице 1. Данный стенд обеспечивает абсолютную точность измерения КИ образцов - $\pm 0.2\%$

Таблица 1 Список оборудования

Наименование испытательного оборудования	Зав. №	Документ, характеристики	Дата следующей проверки
Кислородный анализатор АГМ-510	46395-11	Аттестат аккредитации №РА.RU.311315	02.09.2022г.
Стенд ОКИ-1	01	паспорт	11.07.2022г.
Zwick/Roell	-	паспорт	01.12.2022г.

6 Результаты испытаний.

Таблица.2 Результаты испытаний образцов стеклопластика на горючесть.

№	Маркировка 1 (в л. КПГ ИХКГ СО РАН)	Маркировка 2 (производителя)	Состав связующего	КИ, %
1	A1	A1	$C_{21}H_{30}O_{10}Cl_7P$	40.0
2	A2	A2	$C_{35}H_{52}O_{17}Cl_6P_2(C_7H_5OCl)_n$	37.6
3	A3	A3	$C_{67}H_{34}O_{21}Cl_6P_2$	36.0
4	10.1	ЭП	ЭД-20	21.5

Таблица.3 Результаты испытаний образцов связующего на горючесть.

№	Маркировка 1 (в л. КЛГ ИХКГ СО РАН)	Маркировка 2 (производителя)	Состав связующего	КИ, %
1	A1	A1	$C_{21}H_{30}O_{10}Cl_3P$	34.3
2	A2	A2	$C_{35}H_{52}O_{17}Cl_6P_2(C_3H_5OCl)_n$	33.1
3	A3	A3	$C_{67}H_{84}O_{21}Cl_6P_2$	32.3
4	10.1	ЭП	ЭД-20	21.4

Таблица 4. Результаты испытаний образцов стеклопластика на прочность.

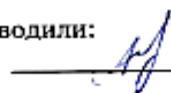
№	Маркировка образца	Состав связующего	Модуль упругости E, ГПа (величина удельная)	Прочность R _m , МПа (величина удельная)	Предельная деформация A _g , %	Толщина a ₀ , mm	Ширина b ₀ , mm	Площадь сечения, S ₀ , mm ²
1	A1	$C_{21}H_{30}O_{10}Cl_3P$	14.85	352	2.51	1.3	20	26
2	A2	$C_{35}H_{52}O_{17}Cl_6P_2(C_3H_5OCl)_n$	14.69	384	2.66	1.3	20	26
3	A3	$C_{67}H_{84}O_{21}Cl_6P_2$	14.51	379	2.59	1.3	20	26
4	10.1 (ЭП)	ЭД-20	-	318	-	1.3	20	26

7 Заключение.

7.1 Образцы стеклопластика A1, A2, A3 обладают значительно меньшей горючестью и более высокими прочностными свойствами по данным определения кислородного индекса и физико-механических свойств, чем образцы стеклопластика на основе эпоксидной смолы ЭД-20.

Испытания проводили:

с.н.с., к.ф.-м.н



Чернов А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)
Лаборатория кинетики процессов горения

ПРОТОКОЛ № 03-ТВ
проведения испытаний материала на тепловыделение

«УТВЕРЖДАЮ»
Зам. директора ИХКГ СО РАН
С.В. Валиулин
2022 г.

1 Место, дата и условия проведения испытаний

1.1 Испытания проводились 02 сентября 2022 года в лаборатории кинетики процессов горения Института химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск.

1.2 Испытания проводились в нормальных климатических условиях с использованием методики согласно ГОСТ Р 57928-2017.

2 Цель испытаний

2.1 Экспериментальное определение тепловыделения при горении образцов стеклопластика, изготовленного в Волгоградском государственном техническом университете (ВолГТУ), руководитель работ - зав.каф. «ОиНХ» д.т.н. О.О.Тужиков.

3 Объект испытаний

Стеклополимерный материал на основе эфиракрилатных соединений фосфора (V), произведенный в ВолГТУ, а так же образцы на основе эпоксидной смолы ЭД-20.

4 Программа и методика испытаний

Образцы стеклопластиков были испытаны на тепловыделение в соответствии с требованиями авиационных норм (АП-25 Приложение F часть IV). Метод испытаний изложен в ГОСТ Р 57928-2017.

Для испытаний используется следующее испытательное оборудование – проточный калориметр типа OSU, работающий по термопарному методу (измеряется температура входящего и выходящего из реакционной камеры воздуха, и на основании предварительно определенного термического коэффициента рассчитывается интенсивность выделения тепла в каждый текущий момент времени). Термический коэффициент рассчитывается на основе сжигания чистого метана (99,99%) с точно определенным расходом.

Испытания проводятся при падающем тепловом потоке на образец 35 кВт/м^2 . Длительность испытаний каждого образца – 5 минут.

В качестве нормируемых показателей в авиационных нормах приняты две характеристики:

- Максимальная интенсивность выделения тепла в течение всего периода испытаний (пик), в кВт/м^2 ;
- Общее количество выделившегося тепла за первые две минуты испытания, кВт·мин/м^2 .

Предельно допустимые значения: максимальная интенсивность (пик) не должна превышать 65 кВт/м^2 , а общее количество выделившегося тепла 65 кВт·мин/м^2 .

В соответствии с требованиями авиационных норм АП-25 параграф 25.853 пункт 25.853(d), требования по ограничению тепловыделения при горении распространяются на панели стен, потолка, перегородок пассажирской кабины пассажирского воздушного судна отнесенного к транспортной категории и имеющего на борту не менее 20 пассажиров. Испытаниям подлежат образцы панелей вместе с нанесенным декоративным покрытием.

Так как результаты испытаний относятся к площади, то они существенно зависят (но не линейно) от толщины (массы, поверхностной плотности) материала. Также на результаты влияет содержание связующего и структура композита (вид, поверхностная плотность, газопроницаемость, количество слоев наполнителя), распределение связующего в объеме (по толщине) образца, режимы отверждения и др. параметры.

5. Результаты испытаний

Результаты испытаний приведены в таблице 1. Все испытания, для обеспечения максимальной воспроизводимости, проведены в один день, при одной и той же настройке оборудования и калибровке.

Таблица 1. Характеристики образцов стеклопластика и результаты измерения тепловыделения при их горении.

Наименование материала	Толщина, мм	Масса до испытаний, г	Пик, кВт*м ²	Общее за 2 мин, кВт*мин/м ²	Время достижения максимума, с
A1	1,47	45,85	120	101	38
	1,33	44,40	115	87	37
A2	1,22	41,60	113	78	36
	1,20	45,44	129	86	34
A3	1,25	39,49	112	76	34
	1,35	39,48	119	69	33
10.1	1,32	38,76	199	135	43
	1,31	39,10	225	146	42
10.2	1,72	47,63	206	208	63
	1,72	49,72	236	197	57
10.3	1,38	40,82	154	125	46
	1,32	39,47	176	121	38

Необходимо отметить, что образцы типа 10.1-10.2-10.3 в процессе испытаний практически полностью выгорали, оставались только слои стеклоткани с небольшим серым налетом.

Образцы A1-A2-A3 выгорали в меньшей степени, поверхность образцов оставалась черной, скрепление слоев стеклоткани между собой оставалось, но было очень слабым (образец легко складывался пальцами).

6 Заключение.

6.1 По результатам испытаний видно, что образцы A1-A2-A3 имеют тепловыделение в 1,5-2 раза ниже, чем образцы 10.1-10.2-10.3. Наибольший интерес представляют образцы композиции A3, имеющей наименьшее тепловыделение.

6.2 Образцы стеклопластика A1, A2, A3 обладают значительно меньшей горючестью и более высокими прочностными свойствами по данным определения кислородного индекса и физико-механических свойств, чем образцы стеклопластика на основе эпоксидной смолы ЭД-20.

Испытания проводил:

с.н.с., к.ф.-м.н.  Чернов А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)
Лаборатория кинетики процессов горения

ПРОТОКОЛ № 03-ДО

проведения испытаний материала на дымообразование

«УТВЕРЖДАЮ»
Зам. директора ИХКГ СО РАН

С.В. Валиулин
«19» 09 2022 г.

1 Место, дата и условия проведения испытаний

1.1 Испытания проводились 02 сентября 2022 года в лаборатории кинетики процессов горения Института химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск.

1.2 Испытания проводились в нормальных климатических условиях с использованием методики согласно ГОСТ 24632-81.

2 Цель испытаний

2.1 Экспериментальное определение коэффициента дымообразования стеклопластика, изготовленного в Волгоградском государственном техническом университете (ВолГТУ), руководитель работ - зав.каф. «ОиНХ» д.т.н. О.О.Тужиков.

3 Объект испытаний

Стеклополимерный материал на основе эфиракрилатных соединений фосфора (V), произведенный в ВолГТУ, а так же образцы на основе эпоксидной смолы ЭД-20.

4 Программа и методика испытаний

Испытания образцов стеклопластиков на дымообразование проводили по ГОСТ 24632-81 (метод и используемое оборудование аналогично приведенным в стандартах ASTM E662, ASTM F814, NFPA 258).

Испытания проводятся при постоянном тепловом потоке на образец 25 кВт/м^2 в двух режимах: пиролиз (тление) и горение. В режиме пиролиза на образец действует только лучистый тепловой поток, в режиме горение – кроме лучистого теплового потока на образец воздействует пламя пилотной газовой горелки.

При проведении испытаний непрерывно фиксируется изменение светопропускания и удельной оптической плотности дыма. В качестве основных реперных точек регистрируются следующие показатели: оптическая плотность через 2 минуты после начала испытания (Д2), через 4 минуты (Д4) и максимально достигаемая в процессе испытания (Дмакс), а также время достижения максимальной оптической плотности дыма (Тмакс, секунд).

Д2, Д4 и Дмакс – безразмерные величины, так как рассчитываются по формуле:

$$D = \frac{V}{S \cdot L} \cdot \lg \frac{I_0}{I} = 132 \cdot \lg \frac{I_0}{I}$$

Где: V – объем камеры, м^3

S – площадь образца, м^2

L – длина пути светового луча, м

I – интенсивности светового потока, исходная (с индексом 0) и текущая в процессе испытания.

Таким образом, в отличие от ГОСТ 12.1.044 п.4.18, значения дымообразования относятся к площади образца, а не к его массе.

В соответствии с требованиями авиационных норм (Авиационные правила АП-25 п.25.853(d), Приложение F часть V) регламентируется оптическая плотность дыма через 4 минуты (Д4), которая должна быть не более 200.

Так как значения оптической плотности дыма для данных образцов больше в режиме «горение», то целесообразно сравнивать полученные результаты только для этого режима испытаний.

5. Результаты испытаний

Полученные результаты испытаний приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Характеристики образцов стеклопластика и показатели дымообразования.

Наименование материала	Толщина, мм	Масса, г	Режим испытания	Показатели дымообразования			
				Д ₂	Д ₄	Д _{макс}	Т _{макс}
A1	1,27	10,10	Горение	103	112	113	190
	1,21	10,20		112	115	117	175
	1,21	9,94	Пиролиз	35	70	74	335
	1,18	9,98		43	79	82	320
A2	1,20	9,64	Горение	82	96	97	225
	1,14	9,26		101	102	106	150
	1,16	9,87	Пиролиз	40	60	64	330
	1,20	9,46		38	56	60	340
A3	1,15	9,95	Горение	141	141	146	140
	1,18	10,13		155	155	173	125
	1,18	10,40	Пиролиз	67	104	107	305
	1,21	9,94		48	65	72	380
10.1	1,25	9,75	Горение	192	233	237	195
	1,29	9,61		203	217	225	175
	1,24	9,75	Пиролиз	17	73	132	720
	1,27	9,72		11	45	112	880
10.2	1,66	11,52	Горение	287	382	386	210
	1,60	10,89		283	387	396	175
	1,61	11,77	Пиролиз	24	97	196	705
	1,57	11,00		23	107	213	760
10.3	1,30	10,41	Горение	174	212	216	205
	1,37	10,38		199	195	201	155
	1,36	10,33	Пиролиз	29	83	141	665
	1,40	10,26		26	76	143	690

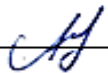
6 Заключение.

6.1 Сравнение образцов A1-A2-A3. Результаты различаются примерно в 1,5 раза, можно выстроить следующую последовательность в порядке уменьшения оптической плотности дыма: A3 – A1 – A2.

6.2. Сравнение образцов 10.1-10.2-10.3. Эти образцы имеют дымообразующую способность примерно в два раза больше, чем образцы A1-A2-A3. В порядке уменьшения выделения дыма образуется такая последовательность: 10.2 – 10.1 – 10.3. Надо отметить, что

образцы 10.1 и 10.3 по дымообразованию в режиме горения за 4 минуты имеют очень близкие значения и, с учетом разброса данных, практически не различаются.

Испытания проводил:

с.н.с., к.ф.-м.н. _____  Чернов А.А.

Библиографический список

1. Horrocks, A. R. Introduction / A. R. Horrocks, D. Price // *Advances in fire retardant materials*; A. R. Horrocks, D. Price; Eds. – Woodhead Publishing: Cambridge, UK. – 2008. – P. 1-5.
2. Dewaghe, C. Fire-retardant applications of polymer–carbon nanotubes composites: Improved barrier effect and synergism / C. Dewaghe, C. Y. Lew, M. Claes [et al.] // *Polymer–Carbon nanotube composites*; T. McNally, P. Pötschke; Eds. – Woodhead Publishing: Cambridge, UK. – 2011. – P. 718-745.
3. Kim, Y. Fire-safe polymer composites: flame-retardant effect of nanofillers / Y. Kim, S. Lee, H. Yoon // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, Iss. 4. – N 540.
4. Price, D. Introduction: polymer combustion, condensed phase pyrolysis and smoke formation / D. Price, G. Anthony, P. Carty // *Fire retardant materials*; A. R. Horrocks, D. Price; Eds. – Woodhead Publishing: Cambridge, UK. – 2001. – Chapter 1. – P. 1-30.
5. Vermesia, I. Pyrolysis and ignition of a polymer by transient irradiation / I. Vermesia, N. Roenner, P. Pironi [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2016. – Vol. 163. – P. 31-41.
6. Берлин, Ал. Ал. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести / Ал. Ал. Берлин // *Соросовский образовательный журнал*. – 1996. – Т. 2, № 9. – С. 57-63.
7. Шевченко, В. Г. Основы физики полимерных композиционных материалов: Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы» / В. Г. Шевченко. – Москва: МГУ, 2010. – 99 с.
8. Ткачук, А. И. Реакционноспособные антипирены для эпоксидных смол. Часть 1 / А. И. Ткачук, И. В. Терехов, Е. А. Афанасьева // *Труды ВИАМ, Полимерные материалы*. – 2020. – №3 (87). – С. 41-48.

9. Levchik, S. V. Introduction to Flame Retardancy and Polymer Flammability / S. V. Levchik // Flame Retardant Polymer Nanocomposites; A. B. Morgan, C. A. Wilkie; Eds. – 2007. – P. 1-29.
10. Ломакин, С. М. Замедлители горения для полимеров / С. М. Ломакин, Г. Е. Заиков, А. К. Микитаев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 7. – С. 71-86.
11. Костюченко, М. А. Термоокислительная деструкция и горение полимерных композиций на основе полиамида 6 / М. А. Костюченко, М. М. Ревяко // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2014. – № 3. – С. 89-93.
12. Laoutid, F. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites / F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre [et al.] // Materials Science and Engineering R. – 2009. – Vol. 63, Iss. 3. – P. 100-125.
13. Пахомов, С. И. Поливинилхлоридные композиции: учебное пособие / С. И. Пахомов, И. П. Трифонова, В. А. бурмистров. – Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2010. – 104с.
14. Систер, В. Г. Экологический аспект снижения горючести полимерных материалов / В. Г. Систер, Е. М. Иванникова, С. М. Ломакин // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2011. – № 9 (101). – С. 156-169.
15. Тужиков, О. И. Эластомеры и пластики с пониженной горючестью / О. И. Тужиков, Т. В. Хохлова, О. О. Тужиков [и др.] // Монография.– Волгоград: ВолгГТУ, 2005. – 214 с.
16. Черников, А. И. Особенности горения полимерных материалов и способы повышения их огнестойкости / А. И. Черников // Проблемы обеспечения безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций. – 2017. – Т. 1. – С. 321-326.

17. Курбанова, М. А. Влияние антипиренов на основе кремнийсодержащих соединений на горючесть полиэтилена низкого давления / М. А. Курбанова, А. Т. Джалилов // Пластические массы. – 2018. – № 3-4. – С. 46-48.
18. Михайлин, Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю. А. Михайлин. – Санкт-Петербург: Профессия, 2006. – 623 с.
19. Машляковский, Л. Н. Органические покрытия пониженной горючести / Л. Н. Машляковский, А. Д. Лыков, В. Ю. Репкин. – Ленинград: Химия - промышленности, 1989 – 280 с.
20. Варфоломеев, С. Антипирены: российский период / С. Варфоломеев, С. Ломакин, П. Сахаров // The Chemical Journal. – 2010. – №1-2. – С. 42-45.
21. Shen, J. The flame-retardant mechanisms and preparation of polymer composites and their potential application in construction engineering / J. Shen, J. Liang, X. Lin [et al.] // Polymers. – 2021. – Vol. 14, Iss. 1. – N 82.
22. Михайлин, Ю. А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов / Ю. А. Михайлин. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2011. – 416 с.
23. Кодолов, В. И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов / В. И. Кодолов. – Москва: Издательство Химия, 1976. – 157 с.
24. Кодолов, В. И. Замедлители горения полимерных материалов / В. И. Кодолов. – Москва: Химия, 1980. – 274 с.
25. Юнусова, И. Г. Эпоксидные и эпоксигидроксиуретановые полимеры: изучение процесса отверждения в присутствии антипиренов различных классов / И. Г. Юнусова, К. В. Некрасова, Д. А. Баширова // Международный школьный научный вестник №3. Казань, – 2018, – С. 233-240
26. Каблов, В.Ф. Полимерные материалы с функционально-активными компонентами. Исследования и технологии (часть 1) / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал // Монография. – Волгоград: ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2018. – 406 с.

27. Баратов, А. Н. Пожарная опасность строительных материалов / А. Н. Баратов, Р. А. Андрианов, А.Я. Корольченко [и др.] – Москва: Стройиздат, 1988. – 382 с.
28. Schartel, B. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development? / B. Schartel // *Materials*. –2010. – Vol. 3, Iss. 10. – P. 4710-4745.
29. Зарипов, И. И. Добавки для понижения горючести полимеров / И. И. Зарипов, И. Н. Вихарева, Е. А. Буйлова [и др.] // *Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал*. – 2022. – Т. 14, № 2. – С. 156-161.
30. Green, J. A Review of Phosphorus-Containing Flame Retardants / J. Green // *Journal of fire sciences*. – 1992. Vol. 10, Iss. 6. – P. 470-487.
31. Weil, E. D. Flame Retardants, Phosphorus / E. D. Weil // *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. – 2001. – P. 484 - 510
32. Богданова, В. В. Огнегасящий эффект замедлителей горения в синтетических полимерах и природных горючих материалах / В. В. Богданова // *Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сборник статей*. – Минск: Белорусский государственный университет, 2003. – Вып. 2. – С. 344-375.
33. Özer, M. S. Recent developments in phosphorus based flame retardant coatings for textiles: Synthesis, applications and performance / M. S. Özer, S. Gaan // *Progress in Organic Coatings*. – 2022. – Vol. 171. – N 107027.
34. Bouvet, N. A comparison of the gas-phase fire retardant action of DMMP and Br₂ in co-flow diffusion flame extinguishment / N. Bouvet, G. T. Linteris, V. I. Babushok [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2016. – Vol. 169. – P. 340-348.
35. Levchik, S. V. Developments in phosphorus flame retardants / S. V. Levchik, E. D. Weil // *Advances in Fire retardant materials*; A. R. Horrocks, D. Price; Eds. – Woodhead Publishing: Cambridge, UK. – 2008. – P. 41-66.
36. Pawlowski, K. H. Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis (diphenyl phosphate) and bisphenol A bis (diphenyl phosphate) in

polycarbonate/acrylonitrile- butadiene-styrene blends / K. H. Pawlowski, B. Scharrel // Polymer International. – 2007. – Vol. 56, Iss. 11. – P. 1404-1414

37. Joseph, P. Reactive modifications of some chain-and step-growth polymers with phosphorus-containing compounds: effects on flame retardance—A review / P. Joseph, S. Tretsiakova-Mcnally // Polymers for Advanced Technologies. – 2011. –Vol. 22, Iss. 4. – P.395-406.

38. Greiner, L. Phosphorylated Salicylic Acid as Flame Retardant in Epoxy Resins and Composites / L. Greiner, P. Kukla, S. Eibl, M. Döring // Journal of Renewable Materials. – 2022. – Vol. 10, Iss.7. – P. 1931-1950.

39. Greiner, L. Phosphorus Containing Polyacrylamides as Flame Retardants for Epoxy-Based Composites in Aviation / L. Greiner, P. Kukla, S. Eibl, M. Döring // Polymers. –2019. – Vol.11, Iss. 2. – N 284.

40. Sonnier, R. Flame Retardancy of Phosphorus-Containing Polymers / R. Sonnier, L. Ferry, J. M. Lopez-Cuesta // Phosphorus-Based Polymers: From Synthesis to Applications. – Oxford, UK, Royal Society of Chemistry, 2014. – P. 252-270.

41. Velencoso, M. M. Molecular Firefighting—How Modern Phosphorus Chemistry Can Help Solve the Challenge of Flame Retardancy / M. M. Velencoso, A. Battig, J. C. Markwart [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2018. – Vol. 57, Iss. 33. – P. 10450-10467.

42. Braun, U. Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites / U. Braun, A. I. Balabanovich, B. Scharrel [et al] // Polymer. – 2006. – Vol. 47, Iss. 26. – P. 8495-8508.

43. Lorenzetti, A. Influence of phosphorus valency on thermal behaviour of flame retarded polyurethane foams / A. Lorenzetti, M. Modesti, S. Besco [et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2011. – Vol. 96, Iss. 8. – P. 1455-1461.

44. Буравов, Б. А. Современные тенденции в разработке антипиренов для полимерных композиций. Состав, свойства, применение / Б. А. Буравов, О. О. Тужиков, А. Аль-хамзави [и др.] // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология

элементоорганических мономеров и полимерных материалов. – Волгоград, 2020. – № 12 (247). – С. 7-24.

45. Choudhury, A. K. R. Flame Retardants for Textile Materials / A. K. R. Choudhury // CRC Press; Taylor & Francis Group. – London, UK, 2020. – 1st Edition. – P. 426.

46. Крашенникова, М. В. Тенденции и перспективы разработки композиций вспучивающихся огнезащитных покрытий для повышения пределов огнестойкости строительных конструкций / М. В. Крашенникова // Пожаровзрывобезопасность. – 2008. – Т. 17, № 2. – С. 36-39.

47. Jianjun, L. The flame-retardation mechanism of organic phosphorus flame retardants / L. Jianjun, O. Yuxiang // Theory of Flame Retardation of Polymeric Materials; De Gruyter. Berlin, Germany, Boston, MA, USA. – 2019. – P. 69-94.

48. Yuan, Y. Phosphorus and nitrogen-containing polyols: synergistic effect on the thermal property and flame retardancy of rigid polyurethane foam composites / Y. Yuan, H. Yang, B. Yu, [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2016. – Vol. 55, Iss. 41. – P. 10813-10822.

49. Leu, T.-S. Synergistic effect of a phosphorus–nitrogen flame retardant on engineering plastics / T.-S. Leu, C.-S. Wang // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – Vol. 92, Iss. 1. – P. 410-417.

50. Li, Q. Synergistic effect of phosphorus, nitrogen, and silicon on flame-retardant properties and char yield in polypropylene / Q. Li, P. Jiang, Z. Su, [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – Vol. 96, Iss. 3. – P. 854-860.

51. Deh, S. Synergistic effects in the pyrolysis of phosphorus-based flame-retardants: the role of Si-and N-based compounds / S. Deh, F. Gähr, M. R. Buchmeiser // Polymer Degradation and Stability. – 2016. – Vol. 130. – P. 155-164.

52. Богданова, В. В. Механизм и синергическое действие азот-фосфорсодержащих антипиренов при огнезащите и тушении древесины и торфа / В.

В. Богданова, О. И. Кобец, В. П. Кирица // Химическая физика. – 2016. – Т. 35, № 4. – С. 57-63.

53. Wei, H. Preparation and flame retardancy of nitrogen and phosphorus containing flame retardant of N@PGS-AlHP for EVA composite / H. Wei, L. Li, X. Liang [et al.] // Materials Research Express. – 2019. – Vol. 6, Iss. 8. – N 085539.

54. Vothi, H. Novel nitrogen–phosphorus flame retardant based on phosphoramidate: Thermal stability and flame retardancy / H. Vothi, C. Nguyen, L. H. Pham, [et al.] // ACS Omega. – 2019. – Vol. 4, Iss. 18. – P. 17791-17797.

55. Laoutid, F. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites / F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre [et al.] // Materials Science and Engineering R. – 2009. – Vol. 63, Iss. 3. – P. 100-125.

56. Markwart, J. C. Systematically controlled decomposition mechanism in phosphorus flame retardants by precise molecular architecture: P–O vs P–N / J. C. Markwart, A. Battig, L. Zimmermann [et al.] // ACS Applied Polymer Materials. – 2019. – Vol. 1, Iss. 5. – P. 1118-1128.

57. Микитаев, А. К. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин с повышенной огнестойкостью / А. К. Микитаев, А. А. Каладжян, О. Б. Леднев [и др.] // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2004. – Т. 7. – С.1365-1390.

58. Lee, S.-H. Preparation and properties of flame-retardant epoxy resins containing reactive phosphorus flame retardant / S.-H. Lee, S.-W. Oh, Y.-H. Lee [et al.] // Journal of Engineered Fibers and Fabrics. – 2020. – Vol. 15. – P. 1-8.

59. Hergenrother, P. M. Flame retardant aircraft epoxy resins containing phosphorus / P. M. Hergenrother, C. M. Thompson, J. G. Smith [et al.] // Polymer. – 2005. – Vol. 46, Iss. 14. – P. 5012-5024.

60. Levchik, S. V. Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins—a review of the recent literature / S. V. Levchik, E. D. Weil // Polymer International. – 2004. – Vol. 53, Iss. 12. – P. 1901-1929.

61. Pan, M. Preparation and properties of epoxy resin composites containing hexaphenoxycyclotriphosphazene / M. Pan, R. Huang, T. Wang [et al.] // High Performance Polymers. – 2014. – Vol. 26, Iss. 1. – P. 114-121.
62. Zhang, W. FTIR and GCMS analysis of epoxy resin decomposition products feeding the flame during UL 94 standard flammability test. Application to the understanding of the blowing-out effect in epoxy/polyhedral silsesquioxane formulations / W. Zhang, A. Fina, G. Ferraro, R. Yang // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2018. – Vol. 135. – P. 271-280.
63. Qu, L. Improved thermal properties of epoxy resin modified with polymethyl methacrylate-microencapsulated phosphorus-nitrogen-containing flame retardant / L. Qu, C. Zhang, P. Li [et al.] // RSC advances. – 2018. – Vol. 8, Iss. 52. – P. 29816-29829.
64. Liu, Y.-L. Phosphorus-containing epoxy for flame retardant. III: Using phosphorylated diamines as curing agents / Y.-L. Liu, G.-H. Hsiue, R.-H. Lee, Y.-S. Chiu // Journal of Applied Polymer Science. – 1997. – Vol. 63, Iss. 7. – P. 895-901.
65. Wang, C. S. Synthesis and properties of phosphorus-containing epoxy resins by novel method / C. S. Wang, C. H. Lin // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1999. – Vol. 37, Iss. 21. – P. 3903-3909.
66. Liu, W. Phosphorus-containing liquid cycloaliphatic epoxy resins for reworkable environment-friendly electronic packaging materials / W. Liu, Z. Wang, L. Xiong, L. Zhao // Polymer. – 2010. – Vol. 51, Iss. 21. – P. 4776-4783.
67. Черезова, Е. Н. Старение полимеров и полимерных материалов под действием окружающей среды и способы стабилизации их свойств. Часть 2. Принципы защиты полимеров от старения: Учебное пособие / Е. Н. Черезова, Н. А. Мукменева, Г. Н. Нугуманова. – Казань: Издательство КНИТУ, 2017. – 228 С.
68. Rabe, S. Exploring the modes of action of phosphorus-based flame retardants in polymeric systems / S. Rabe, Y. Chuenban, B. Scharrel // Materials. – 2017. – Vol. 10, Iss. 5. – N 455.

69. Liu, Y. L. Flame-retardant epoxy resins from novel phosphorus-containing novolac / Y. L. Liu // *Polymer*. – 2001. – Vol. 42, Iss. 8. – P. 3445-3454.
70. Gu, J. Flame-retardant, thermal, mechanical and dielectric properties of structural non-halogenated epoxy resin composites / J. Gu, J. Dang, Y. Wu [et al.] // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2012. – Vol. 51, Iss. 12. – P. 1198-1203.
71. Ma, C. Facile synthesis of a highly efficient, halogen-free, and intumescent flame retardant for epoxy resins: thermal properties, combustion behaviors, and flame-retardant mechanisms / C. Ma, B. Yu, N. Hong [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2016. – Vol. 55, Iss. 41. – P. 10868-10879.
72. Yang, J.-w. Synthesis of a novel phosphorus-containing dicyclopentadiene novolac hardener and its cured epoxy resin with improved thermal stability and flame retardancy / J.-w. Yang, Z.-z. Wang, L. Liu // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2017. – Vol. 134, Iss. 11. – N 44599.
73. Ren, H. Synthesis and properties of a phosphorus-containing flame retardant epoxy resin based on bis-phenoxy (3-hydroxy) phenyl phosphine oxide / H. Ren, J. Sun, B. Wu, Q. Zhou // *Polymer degradation and stability*. – 2007. – Vol. 92, Iss. 6. – P. 956-961.
74. Gu, L. Two novel phosphorus–nitrogen-containing halogen-free flame retardants of high performance for epoxy resin / L. Gu, G. Chen, Y. Yao // *Polymer Degradation and Stability*. – 2014. – Vol. 108. – P. 68-75.
75. Ding, J. Preparation and properties of halogen-free flame retardant epoxy resins with phosphorus-containing siloxanes / J. Ding, Z. Tao, X. Zuo [et al.] // *Polymer Bulletin*. – 2009. – Vol. 62. – P. 829-841.
76. Patil, D. M. Novel phosphorus-containing epoxy resin from renewable resource for flame-retardant coating applications / D. M. Patil, G. A. Phalak, S. T. Mhaske // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2019. – Vol. 16. – P. 531-542.
77. Rakotomalala, M. Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications / M. Rakotomalala, S. Wagner, M. Döring // *Materials*. – 2010. – Vol. 3, Iss. 8. – P. 4300-4327.

78. Weil, E. D. A review of current flame retardant systems for epoxy resins / E. D. Weil, S. Levchik // *Journal of Fire Sciences*. – 2004. – Vol. 22, Iss. 1. – P. 25-40.
79. Ciesielski, M. Fire-retardant high-performance epoxy-based materials / M. Ciesielski, B. Burk, C. Heinzmann, M. Döring // *Novel Fire Retardant Polymers and Composite Materials*. – Woodhead Publishing, 2017. – P. 3-51.
80. Liu, Q. Recent developments in the flame-retardant system of epoxy resin / Q. Liu, D. Wang, Z. Li [et al.] // *Materials*. – 2020. – Vol. 13, Iss. 9. – N 2145.
81. Yang, J.-w. Synthesis of aluminum ethylphenylphosphinate flame retardant and its application in epoxy resin / J.-w. Yang, Z.-z. Wang // *Fire and Materials*. – 2018. – Vol. 42, Iss. 6. – P. 638-644.
82. Gu, L. Thermal stability and fire behavior of aluminum diethylphosphinate-epoxy resin nanocomposites / L. Gu, J. Qiu, E. Sakai // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2017. – Vol. 28. – P. 18-27.
83. Liu, X.-q. Comparative study of aluminum diethylphosphinate and aluminum methylethylphosphinate-filled epoxy flame-retardant composites / X.-q. Liu, J.-y. Liu, S.-j. Cai // *Polymer Composites*. – 2012. – Vol. 33, Iss. 6. – P. 918-926.
84. Liu, X. Novel flame-retardant epoxy based on zinc methylethyl phosphinate / X. Liu, J. Liu, S. Sun [et al.] // *Fire and Materials*. – 2014. – Vol. 38, Iss. 5. – P. 599-608.
85. Zhang, W. Novel flame retardancy effects of DOPO-POSS on epoxy resins / W. Zhang, X. Li, R. Yang // *Polymer Degradation and Stability*. – 2011. – Vol. 96, Iss. 12. – P. 2167-2173.
86. Zhou, T. Simultaneously improving flame retardancy and dynamic mechanical properties of epoxy resin nanocomposites through synergistic effect of zirconium phenylphosphate and POSS / T. Zhou, T. Wu, H. Xiang [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2019. – Vol. 135. – P. 2117-2124.
87. Carja, I.-D. A straightforward, eco-friendly and cost-effective approach towards flame retardant epoxy resins / I.-D Carja, D. Serbezeanu, T. Vlad-Bubulac [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – Vol. 2, Iss. 38. – P. 16230-16241.

88. Zhao, W. Simple green synthesis of solid polymeric bisphenol A bis (diphenyl phosphate) and its flame retardancy in epoxy resins / W. Zhao, J. Liu, Y. Zhang, D. Ban // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5, Iss. 98. – P. 80415-80423.
89. Scharrel, B. Flame retarded epoxy resins by adding layered silicate in combination with the conventional protection-layer-building flame retardants melamine borate and ammonium polyphosphate / B. Scharrel, A. Weiß, F. Mohr [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2010. – Vol. 118, Iss. 2. – P. 1134-1143.
90. Murat Unlu, S. Effect of boron compounds on fire protection properties of epoxy based intumescent coating / S. Murat Unlu, U. Tayfun, B. Yildirim, M. Dogan // Fire and Materials. – 2017. – Vol. 41, Iss. 1. – P. 17-28.
91. Qian, L.-J. The non-halogen flame retardant epoxy resin based on a novel compound with phosphaphenanthrene and cyclotriphosphazene double functional groups / L.-J. Qian, L.-J. Ye, G.-Z. Xu [et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2011. – Vol. 96, Iss. 6. – P. 1118-1124.
92. Liu, H. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems: Synthesis, curing behaviors, and flame retardancy / H. Liu, X. Wang, D. Wu // Polymer Degradation and Stability. – 2014. – Vol. 103. – P. 96-112.
93. Song, K. Effects of a macromolecule spirocyclic inflatable flame retardant on the thermal and flame retardant properties of epoxy resin / K. Song, Y. Wang, F. Ruan [et al.] // Polymers. – 2020. – Vol. 12, Iss. 1. – N 132.
94. Marosi, Gy. Reactive and additive phosphorus-based flame retardants of reduced environmental impact / Gy. Marosi, B. Szolnoki, K. Bocz, A. Toldy // Polymer Green Flame Retardants. – Elsevier, 2014. – P. 181-220.
95. Lu, S.-Y. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers / S.-Y. Lu, I. Hamerton // Progress in Polymer Science. – 2002. – Vol. 27, Iss. 8. – P. 1661-1712.

96. Асеева, Р. М. Снижение горючести полимерных материалов / Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. – Москва: Знание, 1981. – 64 с.
97. Neumeyer, T. Fire behaviour and mechanical properties of an epoxy hot-melt resin for aircraft interiors / T. Neumeyer, G. Bonotto, J. Kraemer [et al.] // *Composite Interfaces*. – 2013. – Vol. 20, Iss. 6. – P. 443-455.
98. Орлов, А. В. Синтез эпоксидной смолы на базе фосфазенов со спироциклическими фрагментами / А. В. Орлов, И. А. Сарычев, И. С. Сиротин // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2018. – Т. 32, № 6(202). – С. 123-125.
99. Döring, M. Synergistic flame retardant mixtures in epoxy resins / M. Döring, M. Ciesielski, C. Heinzmann // *Fire and Polymers VI: New advances in flame retardant chemistry and science*, Chapter 20. – American Chemical Society, 2012. – Vol. – P. 295-309.
100. Wendels, S. Recent developments in organophosphorus flame retardants containing PC bond and their applications / S. Wendels, T. Chavez, M. Bonnet [et al.] // *Materials*. – 2017. – Vol. 10, Iss. 7. – N 784.
101. Saito T., Ohishi H. Flame retardants: Patent No. 4280951 U.S. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. – 1981.
102. Seibold, S. Phosphorus-containing terephthaldialdehyde adducts—Structure determination and their application as flame retardants in epoxy resins / S. Seibold, A. Schaifer, W. Lohstroh [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – Vol. 108, Iss. 1. – P. 264-271.
103. Liu, Y. L. Epoxy resins from novel monomers with a bis-(9, 10-dihydro-9-oxa-10-oxide-10-phosphaphenanthrene-10-yl-) substituent / Y. L. Liu // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2002. – Vol. 40, Iss. 3. – P. 359-368.
104. Hamciuc, C. Effect of DOPO units and of polydimethylsiloxane segments on the properties of epoxy resins / C. Hamciuc, D. Serbezeanu, I. D. Carja [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2013. – Vol. 48. – P. 8520-8529.

105. Shen, R. Thermal Stability and Flame Retardancy of Epoxy/Synthetic Fiber Composites / R. Shen, Y. Quan, Q. Wang // S. Mavinkere Rangappa, J. Parameswaranpillai, S. Siengchin, S. Thomas; Eds. Handbook of Epoxy/Fiber Composites. – Singapore: Springer Nature Singapore, 2022. – P. 193-227.
106. Liu, H. Thermal properties and flame retardancy of novel epoxy based on phosphorus-modified Schiff-base / H. Liu, K. Xu, H. Cai [et al.] // Polymers for Advanced Technologies. – 2012. – Vol. 23, Iss. 1. – P. 114-121.
107. Gan, J. Reacting compound having HP= O, PH or P-OH group with functional group-containing organic compound: Patent No. 8124716 U.S. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. – 2012.
108. Matsuda, H. Mori H., Yamauchi F. Method of producing phosphorus-containing curable material: Patent No. 3678012 U.S. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.– 1972.
109. Illy, N. Phosphorylation of bio-based compounds: the state of the art / N. Illy, M. Fache, R. Menard [et al.] // Polymer Chemistry. – 2015. – Vol. 6, iss. 35. – P. 6257-6291.
110. Xu, B. Preparation and flame retardancy of epoxy resin phosphoric acid modified poly-acrylate resin / B. Xu, G. Xu, H. Qiao [et al.] // Pigment & Resin Technology. – 2019. – Vol. 48, No. 3. – P. 197-201.
111. Lin, C. H. Novel phosphorus-containing epoxy resins Part I. Synthesis and properties / C. H. Lin, C. S. Wang // Polymer. – 2001. – Vol. 42, Iss. 5. – P. 1869-1878.
112. Gao, L.-P. A flame-retardant epoxy resin based on a reactive phosphorus-containing monomer of DODPP and its thermal and flame-retardant properties / L.-P. Gao, D.-Y. Wang, Y.-Z. Wang [et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2008. – Vol. 93, Iss. 7. – P. 1308-1315.
113. Derouet, D. Chemical modification of epoxy resins by dialkyl (or aryl) phosphates: Evaluation of fire behavior and thermal stability / D. Derouet, F. Morvan, J. C. Brosse // Journal of Applied Polymer Science. – 1996. – Vol. 62, Iss. 11 – P. 1855-1868.

114. Huo, S. Phosphorus-containing flame retardant epoxy thermosets: Recent advances and future perspectives / S. Huo, P. Song, B. Yu [et al.] // *Progress in Polymer Science*. – 2021. – Vol. 114. – N 101366.
115. Dagdag, O. Dendrimeric epoxy resins based on hexachlorocyclotriphosphazene as a reactive flame retardant polymeric materials: A review / O. Dagdag, A. El Bachiri, O. Hamed [et al.] // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2021. – Vol. 31. – P. 3240-3261.
116. Sun, J. Novel spirocyclic phosphazene-based epoxy resin for halogen-free fire resistance: synthesis, curing behaviors, and flammability characteristics / J. Sun, X. Wang, D. Wu // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2012. – Vol. 4, Iss. 8. – P. 4047-4061.
117. Xu, G.-R. Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance / G.-R. Xu, M.-J. Xu, B. Li // *Polymer Degradation and Stability*. – 2014. – Vol. 109. – P. 240-248.
118. Cheng, J. Aminobenzothiazole-substituted cyclotriphosphazene derivative as reactive flame retardant for epoxy resin / J. Cheng, J. Wang, S. Yang [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 2020. – Vol. 146. – N 104412.
119. Yang, S. Synthesis of a phosphorus/nitrogen-containing compound based on maleimide and cyclotriphosphazene and its flame-retardant mechanism on epoxy resin / S. Yang, J. Wang, S. Huo [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2016. – Vol. 126. – P. 9-16.
120. El Gouri, M. Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin / M. El Gouri, A. El Bachiri, S. E. Hegazi [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2009. – Vol. 94, Iss. 11. – P. 2101-2106.
121. Yang, G. Synthesis of a novel phosphazene-based flame retardant with active amine groups and its application in reducing the fire hazard of Epoxy Resin / G. Yang, W.-H. Wu, Y.-H. Wang [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2019. – Vol. 366. – P. 78-87.

122. Fang, M. Synthesis of a novel flame retardant containing phosphorus, nitrogen, and silicon and its application in epoxy resin / M. Fang, J. Qian, X. Wang [et al.] // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6, Iss. 10. – P. 7094-7105.

123. Пат. 2697721 Российская Федерация, МПК C07F 9/141, C08G 79/04. Способ получения термо- и теплостойких полимеров на основе трис-[(1-галогенметил-2-метакрилокси) этокси]фосфинов / Тужиков О. И., Тужиков О. О., Буравов Б. А., Аль-Хамзави А. Х. Д. [и др.] заявитель патентообладатель ВолгГТУ (RU). - № 2019117090, . заявл.03.06.2019. опубл. 18.08.2019.

124. Пат. 2700698 Российская Федерация, МПК C07F 9/141, C08G 79/04. Способ получения термо- и теплостойких полимеров на основе трис-[(1-галогенметил-2- аллилокси) этокси]фосфинов / Тужиков О. И., Тужиков О. О., Буравов Б. А., Аль-Хамзави А. Х. Д. [и др.] заявитель патентообладатель ВолгГТУ (RU). - № 2019117090, . заявл.03.06.2019. опубл. 18.08.2019.

125. Пат. 2712116 7Российская Федерация, МПК C08G 79/04, C07F 9/141. Применение олигоэфиракрилата (((((((((2-гидроксипропан-1,3-диил) бис (окси)) бис (4,1-фенилен)) бис (пропан-2,2-диил)) бис (4,1 -фенилен)) бис (окси)) бис (1-галогенпропан-3,2-диил)) бис (окси)) бис (фосфинтриил)) тетракис (окси)) тетракис (3-галогенпропан-2,1-диил) тетракис (2-метилакрилата) в качестве мономера для получения термо- и теплостойких полимеров с пониженной горючестью / Тужиков О. И., Тужиков О. О., Буравов Б. А., Аль-Хамзави А. Х. Д. [и др.] заявитель патентообладатель ВолгГТУ (RU). - № 2019126186, . заявл. 20.08.2019. опубл. 24.01.2020. юл. № 3.

126. Буравов, Б. А. Исследование влияния спейсера на особенности фотоотверждения фосфорсодержащих метакрилатов различной функциональности / Б. А. Буравов, Е. С. Бочкарев, А. Аль-Хамзави, Н. В. Сидоренко, О. О. Тужиков, О. И. Тужиков // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. - Волгоград, 2020. – № 12 (247). – С. 136-143.

127. Пат. 2712107 Российская Федерация, МПК C08G 79/04, C07F 9/141. Применение олигоэфиракрилата $(((((4-((1-(2-((бис((1-галоген-3-(метакрилоилокси)пропан-2-ил)окси)фосфин)окси)-3-галогенпропокси)-3-хлорпропан-2-ил)окси)-1-галогенбутан-2-ил)окси) фосфиндиил) бис (окси))бис(3-галогенпропан-2,1-диил)бис(2-метакрилата)$ в качестве мономера для получения термо- и теплостойких полимеров с пониженной горючестью/ Тужиков О. И., Тужиков О. О., Буравов Б. А., Аль-Хамзави А. Х. Д. [и др.] заявитель патентообладатель ВолгГТУ (RU).

128. Ровкина, Н. М. Химия и технология полимеров. Исходные реагенты для получения полимеров и испытание полимерных материалов. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов / Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков. — Санкт-Петербург: Лань, 2020. — 432 с.

129. Торопцева, А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко; Под ред. проф. Николаева А. Ф. — Ленинград: Издательство «Химия», 1972. — 416 с.

130. Пат. 2788179 Российская Федерация, МПК C08G 79/04, C09K 21/12, C09K 21/14, Применение олигоэфиракрилата $(((((4-((1-(2-(((1-хлор-3-(метакрилоилокси)пропан-2-ил)окси)фосфат)окси)-3-хлорпропокси)-3-хлорпропан-2-ил)окси)-1-хлорбутан-2-ил)окси)фосфатдиил)бис(окси))бис(3-хлорпропан-2,1-диил)бис(2-метилакрилата)$ в качестве олигомера для получения термо- и теплостойких полимеров с пониженной горючестью / О. О. Тужиков, Б. А. Буравов, Али Аль-Хамзави и др; ВолгГТУ. — 2023.

131. Пат. 2788113 Российская Федерация, МПК C08G 79/04, C09K 21/12, C09K 21/14, Применение олигоэфиракрилата $((((((((((2-гидроксипропан-1,3-диил)бис(окси))бис(4,1-фенилен))бис(пропан-2,2-диил))бис(4,1 фенилен))бис(окси))бис(1-хлорпропан-3,2диил))бис(окси))бис(фосфаттриил)) тетракис (окси))тетракис(3-хлорпропан-2,1-диил)тетракис(2-метилакрилата)$ в качестве

олигомера для получения термо- и теплостойких полимеров с пониженной горючестью/ О. О. Тужиков, Б. А. Буравов, Али Аль-Хамзави и др; ВолгГТУ. - 2023.

132. Пат. 2788113 Российская Федерация, МПК C08G 79/04, C09K 21/12, C09K 21/14, Применение олигоэфиракрилата (((1-хлор-4-((1-хлор-3-(3-хлор-2-(((1-хлор-3-(метакрилоилокси)пропан-2-ил)окси)((1-хлор-3-феноксипропан-2-ил)окси)фосфат)пропокси)пропан-2-ил)окси)бутан-2-ил)окси) фосфатдиил) бис(окси)) бис(3-хлорпропан-2,1-диил)бис(2-метилакрилата) в качестве олигомера для получения термо- и теплостойких полимеров с пониженной горючестью / О. О. Тужиков, Б. А. Буравов, Али Аль-Хамзави и др; ВолгГТУ. - 2023.

133. Пат. 2788144 Российская Федерация, МПК C08G 79/04, C09K 21/12, C09K 21/14, Применение олигоэфиракрилата (((1-хлор-3-(4-(2-(4-(3-(4-(2-(4-(3-хлор-2-(((1-хлор-3-(метакрилоилокси)))пропан-2-ил)окси)((1-хлор-3 феноксипропан-2-ил)окси)фосфато)окси)пропокси)фенил)пропан-2-ил)фенокси)-2-гидроксипропокси)фенил)пропан-2-ил)фенокси)пропан-2-ил)окси)фосфатдиил)бис(окси))бис(3-хлорпропан-2,1-диил)бис(2-метилакрилата) в качестве олигомера для получения термо- и теплостойких полимеров с пониженной горючестью / О. О. Тужиков, Б. А. Буравов, Али Аль-Хамзави и др; ВолгГТУ. - 2023.

134. Пат. 2788145 Российская Федерация, МПК C08G 79/04, C09K 21/12, C09K 21/14, Применение олигоэфиракрилата (((1-(4-(2-(4-(3-(4-(2-(4-(2-(((1-(аллилокси))-3-хлорпропан-2-ил)окси)((1-хлор-3-(метакрилоилокси)пропан-2-ил)окси) фосфато) окси)-3-хлорпропокси)фенил)пропан-2-ил)фенокси)-2-гидроксипропокси)фенил) пропан-2-ил)фенокси)-3-хлорпропан-2-ил)окси)фосфатдиил)бис(окси)) бис(3-хлорпропан-2,1-диил)бис(2-метилакрилата) в качестве олигомера для получения термо- и теплостойких полимеров с пониженной горючестью / О. О. Тужиков, Б. А. Буравов, Али Аль-Хамзави и др; ВолгГТУ. - 2023.

135. Пат. 2788145 Российская Федерация, МПК C08G 79/04, C09K 21/12, C09K 21/14, Применение олигоэфиракрилата (((1-(2-(3-(((1-(аллилокси))-3-хлорпропан-2-ил)окси)((1-хлор-3-(метакрилоилокси)пропан-2-ил)окси)фосфат)окси)-

4-хлорбутоксид)-3-хлорпропокси)-3-хлорпропан-2-ил)окси)фосфатдиил)бис(окси)) бис(3-хлорпропан-2,1-диил)бис(2-метилакрилата) в качестве олигомера для получения термо- и теплостойких полимеров с пониженной горючестью / О.О. Тужиков, Б.А. Буравов, Али Аль-Хамзави и др; ВолгГТУ. - 2023.

136. Ветютнева, Ю. В. Синтез фосфорсодержащих метакрилатов взаимодействием хлорангидридов кислот фосфора с глицидилметакрилатом / Ю. В. Ветютнева, И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2009. – № 2(50). – С. 83-87.

137. Ветютнева, Ю. В. Сополимеризация фосфорхлорсодержащего диметакрилата с метилметакрилатом / Ю. В. Ветютнева, К. С. Оголь, И. А. Новаков [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2009. – № 2(50). – С. 104-107.

138. Бахтина, Г. Д. Свойства сополимеров фосфорхлорсодержащих метакрилатов с ненасыщенной полиэфирной смолой / Г. Д. Бахтина, Ю. В. Ветютнева, А. Б. Кочнов, И. А. Новаков // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2006. – № 1(18). – С. 122-125.

139. Новаков, И. А. Модифицирование полиэфирных связующих стеклопластиков фосфорсодержащими метакрилатами для снижения их горючести / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов [и др.] // Российский химический журнал. – 2009. – Т. 53, № 4. – С. 35-40.

140. Новаков, И. А. О возможностях применения фосфорсодержащих метакрилатов для получения полимерных материалов с пониженной горючестью / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2005. – № 6. – С. 26-33.

141. Buravov, B. A Synthesis of new photo-cured phosphorus-containing oligoestermethacrylates with a spacer in the structure / B. A. Buravov, Ali Al-Khamzawi, O. O. Tuzhikov [et al.] // *Fine Chemical Technologies*. – 2022. – Vol. 17, No 5. – P. 410-426.

142. Пат. 2 447 079 Российская Федерация, МПК C07F 9/09 (2006.01), C07F 9/40. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов / Новаков И. А., Бахтина Г., Кочнов А. Б., Кострюкова Ю. В. заявитель патентообладатель ВолгГТУ (RU). - № 2011100594, . заявл. 11.01.2011. опубл. 10.04.2012.
143. Иржак, В. И. Кинетика отверждения олигомеров / В. И. Иржак, С. М. Межиковский // Успехи химии. М. – 2008. – Т. 77, № 1. – С. 78-104.
144. Иржак, В. И. Химическая физика отверждения олигомеров: монография / В. И. Иржак, С. М. Межиковский ; ответственный редактор А. Е. Чалых. — 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Издательство Юрайт, 2019. – 276 с
145. Тужиков, О. О. Влияние растворенных ПВХ и сополимера А-15-О в эпоксидном связующем на физико-механические свойства и огнестойкость наполненных гидроксисиликатами отвержденных полимерных систем / О. О. Тужиков, Б. А. Бураков, Е. С. Бочкарев [и др.] // Известия ВолгГТУ. – 2018. – №. 12 (222) – С. 106-113.
146. Ипатьев, А. В. Дымообразующая способность веществ и материалов (физико-химические процессы, методы исследований, способы управления) / А. В. Ипатьев, В. Н. Яглов // Монография. – Минск: Белорусский республиканский фонд фундаментальных исследований 2002. – 75 с.
147. Hartitz, J. E. A rigid poly (vinyl chloride) compound with improved combustion characteristics / J. E. Hartitz, R. A. Yount // Polymer Engineering & Science. – 1978. – Vol. 18, Iss. 7. – P. 549-555.
148. Achmatowicz, M. M. Hydrolysis of phosphoryl trichloride (POCl_3): Characterization, in situ detection, and safe quenching of energetic metastable intermediates / M. M. Achmatowicz, O. R Thiel, J. T. Colyer [et al.] // Organic Process Research & Development. – 2010. – Vol. 14, Iss. 6. – P. 1490-1500.
149. Mitchell, R. A. Kinetics of hydrolysis of PCl_5 in situ as evaluated from the partial hydrolysis products formed in ^{18}O water / R. A. Mitchell // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1997. – Iss. 6. – P. 1069-1074.

150. Huang, X. Green synthesis of triaryl phosphates with POCl_3 in water / X. Huang, X. Zhao, M. Zhang [et al.] // ChemistrySelect. – 2017. – Vol. 2, Iss. 34. – P. 11007-11011.
151. Decker, C. Kinetic study of ultrafast photopolymerization reactions / C. Decker, B. Elzaouk, D. Decker // Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. – 1996. – Vol. 33, Iss. 2. – P. 173-190.
152. Yu, Q., Photopolymerization behavior of di(meth)acrylate oligomers / Q. Yu, S. Nauman, J. P. Santerre [et al.] // Journal of Materials Science. – 2001. – Vol. 36. – P. 3599-3605.