

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
ИМ. Н. Н. СЕМЕНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Новиков Виктор Александрович

**ГИБРИДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ
ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ НА ОСНОВЕ
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ АНТИПИРЕНОВ И ПОЛИУГЛЕВОДОРОДОВ**

Специальность: 1.4.7. – «Высокомолекулярные соединения»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Доктор химических наук, профессор,
академик РАН
Берлин Александр Александрович

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Органические полимеры и их свойства	12
1.2 Общие вопросы пожарной опасности полимерных материалов	14
1.3 Горение полимерных материалов	16
1.3.1 Нагрев	17
1.3.2 Пиролиз	18
1.3.3 Перенос летучих продуктов пиролиза и газофазное горение	21
1.3.4 Образование углеродного остатка (кокса)	26
1.3.5 Выгорание	31
1.3.6 Выводы по разделу 1.3	32
1.4 Кислородный индекс, как характеристика горючести полимеров	33
1.5 Способы снижения горючести полимеров	37
1.5.1 Механизм действия галогенсодержащих антипиренов	38
1.5.2 Механизм действия гидроксидов металлов	39
1.5.3 Механизм действия интумесцентных (вспучивающихся) систем ..	41
1.5.4 Иные подходы снижения горючести полимеров	46
1.5.5 Выводы по разделу 1.5	49
1.6 Неорганические полимеры	50
1.6.1 Гомоцепные (моноэлементные) полимеры	51
1.6.2. Гетероцепные полимеры	56
1.6.3 Выводы по разделу 1.6	63
1.7. Гибридные полимерные материалы	64
1.7.1 Выводы по разделу 1.7	71
1.8. Выводы по литературному обзору	72

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	74
2.1 Объекты исследования	74
2.2 Получение гибридных смесей методом экструзионного смешения	75
2.3 Литье под давлением гибридных смесей	79
2.4 Прямое прессование гибридных смесей	82
2.5 Методы исследования гибридных смесей	83
2.5.1 Термомеханический анализ	83
2.5.2 Сканирующая электронная микроскопия	83
2.5.3 Рамановская спектроскопия	84
2.5.4 ИК-спектроскопия	84
2.5.5 Рентгенодифракционный анализ	85
2.5.6 Лазерная интерферометрия	85
2.5.7 Определение поверхностной энергии	86
2.5.8 Синхронный термический анализ	86
2.5.9 Масс-спектрометрия	87
2.5.10 Кислородный индекс	87
2.5.11 Механические испытания при растяжении	88
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	89
3.1 Гибридные смеси с полиоксидом бора	89
3.2 Гибридные смеси с низкомолекулярным полифосфатом аммония ...	103
3.2.1 Композиции с СЭВА33	103
3.2.2 Композиции с СЭВА28	118
3.3 Гибридные смеси с высокомолекулярным полифосфатом аммония ...	126
3.3.1 Композиции с СЭВА33	126
3.3.2 Композиции с СЭВА28	144
ВЫВОДЫ	152
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	154
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	155

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В настоящее время полимеры относятся к числу наиболее востребованных материалов, широко используемых в быту и промышленности. Среди активно развивающихся направлений исследований можно выделить биопластики, медицинские полимеры, материалы для накопления и хранения энергии, а также функциональные полимеры. При этом сохраняет свою актуальность модификация крупнотоннажных полимеров, направленная на повышение их механических свойств, термо- и теплостойкости, радиационной устойчивости, а также на придание им новых эксплуатационных характеристик.

Несмотря на широкий комплекс ценных свойств, органические полимеры обладают рядом существенных недостатков, в том числе экологического характера, связанных с использованием и утилизацией полимерных материалов, а также высокой горючестью, что ограничивает их применение, особенно в высокотехнологичных и пожароопасных областях. При нагревании органические полимеры подвергаются термической и термоокислительной деструкции, сопровождающейся, в частности, образованием горючих летучих продуктов, способных поддерживать развитие пламени.

Горение полимеров представляет собой сложный физико-химический процесс, включающий нагрев материала, плавление или размягчение, пиролиз, газификацию продуктов деструкции, их окисление в газовой фазе, а для некоторых полимеров – образование углеродсодержащего остатка. Пиролиз и окисление сопровождаются образованием радикалов, участвующих в цепных реакциях, за счёт которых поддерживается процесс горения. Поэтому воспламеняемость полимеров и их способность к распространению пламени относятся к основным характеристикам, определяющим пожарную опасность.

Получение полностью негорючих материалов на основе органических полимеров остаётся сложной задачей. Одним из направлений решения этой проблемы является разработка полимеров, обладающих высокой термостойкостью, что может способствовать повышению их стойкости к действию пламени.

Однако такие подходы часто ограничены сложностью синтеза, высокой стоимостью и трудностями масштабного внедрения. Другим распространённым способом является нанесение на материал огне- и термостойких покрытий. Этот метод эффективен только в поверхностном слое и зависит от адгезии покрытия к полимерной подложке, его устойчивости к влаге, механическим повреждениям и условиям эксплуатации.

Наиболее технологичным подходом, особенно для термопластичных полимеров, является введение в композицию добавок, замедляющих процессы горения при воздействии высоких температур. Такие добавки принято называть антипиренами. Антипирены могут действовать в газовой или конденсированной фазе, а также одновременно в обеих и вводиться в полимерные композиции в виде дисперсных наполнителей. Однако для достижения выраженного огнезащитного эффекта обычно требуется их высокое содержание, что приводит к снижению механических характеристик, повышению хрупкости конечного материала и ухудшению его перерабатываемости вследствие роста вязкости расплава. В совокупности эти изменения ограничивают их практическое применение.

С учётом указанных ограничений особый интерес представляет разработка органо-неорганических гибридных материалов, в которых органическая и неорганическая составляющие выполняют различные, но взаимодополняющие функции. Органическая полимерная фаза обеспечивает способность материала к формованию и деформированию, тогда как неорганическая фаза может придавать термостойкость, снижать горючесть и выполнять барьерную функцию при воздействии пламени. В отличие от традиционных дисперсно-наполненных композиций гибридные системы могут формироваться не только за счёт механического распределения наполнителя в полимерной матрице, но и за счёт межфазного взаимодействия компонентов и химических превращений, протекающих при получении или переработке.

В этой связи перспективным направлением создания полимерных материалов пониженной горючести является использование неорганических полимеров, в том числе полиоксидов, в качестве функциональной составляющей гибридных композиций. Полиоксиды представляют собой высокомолекулярные соединения, структура которых сформирована оксидными фрагментами. Отсутствие углеводородных групп и высокая степень окисления образующих их элементов обуславливают низкую склонность таких соединений к горению. Кроме того, многие неорганические полимеры и полиоксиды могут быть получены из минерального сырья, что расширяет сырьевую базу для их производства. Для ряда полиоксидов потенциальным преимуществом является возможность их трансформации в окружающей среде. При попадании в составе отходов происходит образование неорганических соединений, содержащих элементы, которые участвуют в минеральном питании растений. Вместе с тем практическое применение таких полимеров в качестве самостоятельных материалов ограничено их хрупкостью и сложностью переработки. Получение и переработка многих таких систем требуют специальных условий, в том числе высокотемпературной обработки или применения растворителей.

Таким образом, полиоксиды с относительно низкими температурами плавления представляют интерес как компоненты органо-неорганических гибридных материалов с высоким содержанием неорганической полимерной фазы. Такой подход открывает возможность получения трудногорючих и потенциально негорючих термопластичных материалов, сохраняющих деформационную способность и допускающих переработку традиционными методами формования пластмасс.

Однако в литературе практически отсутствуют сведения о горючести подобных гибридных систем. При этом недостаточно изучены закономерности формирования структуры при экструзионном смешении органических и неорганических полимеров, особенно при высоком содержании неорганического компонента, что определяет актуальность данной работы.

Цель исследования

Целью исследования являлось получение гибридных полимерных смесей на основе неорганических полимеров, обладающих повышенной стойкостью к пламени и высокими предельными деформационными характеристиками.

Задачи исследования

- Подбор составов композиций;
- Определение технологических условий смешения, обеспечивающих получение стабильных термопластичных гибридных смесей;
- Установление максимального содержания неорганического полимерного антипирена в составе гибридных композиций при сохранении их способности к переработке и формованию;
- Исследование фазовой структуры и морфологии полученных высоконаполненных гибридных смесей;
- Изучение термомеханических, механических и термических свойств разработанных материалов, а также оценка их стойкости к воздействию пламени;
- Установление связи между составом, структурой, условиями переработки и комплексом свойств гибридных смесей.

Научная новизна исследования

Научная новизна исследования состоит в установлении закономерностей формирования термопластичных гибридных материалов с высоким содержанием неорганических полимеров при экструзионном смешении. Показано, что структура и свойства таких систем определяются не только диспергированием неорганической фазы в органической матрице, но и химическими и структурными превращениями неорганического компонента в процессе переработки.

Впервые установлено, что в процессе смешения борной кислоты с полиэтиленом происходит её поликонденсация с образованием полиоксида бора, а при смешении полифосфата аммония с сополимером этилена и винилацетата – деполимеризация и перестройка полифосфатной цепи, изменение кристаллической

структуры полифосфата аммония и формирование модифицированной межфазной области, что приводит к образованию гибридных гетерофазных материалов, сохраняющих термопластичность и деформационную способность. Обнаружено аномальное повышение кислородного индекса до 95, обусловленное достижением сверхвысокого содержания антипирена – 80 масс. % и формированием барьерной структуры.

Теоретическая и практическая значимость исследования

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о закономерностях формирования органо-неорганических гибридных термопластичных материалов при экструзионном смешении органических и неорганических полимеров. Полученные результаты показывают, что структура и свойства таких материалов определяются не только соотношением компонентов и их фазовым распределением, но и межфазным взаимодействием, смачиванием и превращениями неорганической полимерной фазы. Показано, что неорганические полимеры не ограничиваются функцией инертного наполнителя или антипирена и могут участвовать в формировании гибридной структуры. Существенным теоретическим результатом является установление взаимосвязи структуры с термомеханическими и механическими свойствами, а также со стойкостью к воздействию пламени полученных материалов.

Практическая значимость состоит в разработке технологического подхода к получению высоконаполненных трудногорючих термопластичных композиций, сохраняющих способность к переработке традиционными методами формования пластмасс. Полученные результаты могут быть использованы при создании перспективных трудногорючих и потенциально негорючих материалов широкого назначения.

Методология и методы исследования

Методологическую основу работы составил комплексный подход к изучению термопластичных органо-неорганических гибридных полимерных материалов, предполагающий установление взаимосвязи между составом, условиями получения, структурно-морфологической организацией, межфазными

взаимодействиями, термической устойчивостью, стойкостью к воздействию пламени и механическими свойствами.

Термопластичные гибридные полимерные смеси получали методом экструзионного смешения в двухшнековом микрокомпаундере Thermo Scientific HAAKE MiniLab II. Образцы для механических испытаний изготавливали литьём под давлением на поршневой литьевой машине Thermo Scientific HAAKE MiniJet II. Образцы для определения кислородного индекса получали компрессионным прессованием в закрытой форме. Для оценки механической устойчивости при нагревании, а также выявления изменений характера деформируемости проводили термомеханический анализ в режиме пенетрации при постоянной нагрузке в соответствии с ГОСТ 32618.1-2014 на приборе Netzsch TMA 402/2/G. Структурно-морфологические особенности материалов анализировали методом сканирующей электронной микроскопии в режиме обратно рассеянных электронов с анализом элементного состава фаз на микроскопе JEOL JSM-6060A. Такой подход позволил оценить характер распределения органической и неорганической фаз, особенности их взаимного расположения и степень морфологической неоднородности. Также методом рентгенодифракционного анализа на приборе Rigaku SmartLab SE определяли изменение степени кристалличности неорганической фазы в процессе смешения. Для исследования химических и структурных превращений компонентов в процессе экструзионного смешения, а также выявления возможных межмолекулярных и межфазных взаимодействий использовали методы ИК-Фурье спектроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения на приборах Bruker LUMOS II и Vertex 70, ИК-микроскопии на приборе Thermo Scientific Nicolet iN10, а также спектроскопии комбинационного рассеяния на спектрометре Bruker Senterra. Определение совместимости компонентов гибридных смесей проводили методом лазерной оптической интерферометрии с использованием экспериментальной установки ИФХЭ РАН. Дополнительно рассчитывали свободную поверхностную энергию компонентов по значениям краевых углов смачивания на приборе KRÜSS EasyDrop, что позволило оценить характер межфазного взаимодействия в исследуемых системах. Термические и

термоокислительные свойства материалов исследовали методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Netzsch STA 403 F3 Jupiter. Горючесть материалов оценивали по величине кислородного индекса в соответствии с ГОСТ 21793-76. Продукты, образующиеся в процессе термической деструкции, идентифицировали методом масс-спектрометрии на приборе Pfeiffer OmniStar GSD 301. Физико-механические свойства разработанных материалов определяли при испытании на растяжение на двухколонной разрывной машине Lloyd Instruments LRX Plus в соответствии с ГОСТ 11262-2017.

Положения выносимые на защиту

- Демонстрация возможности получения термопластичных органо-неорганических гибридных смесей с содержанием неорганической полимерной фазы до 85 масс. % методом экструзионного смешения.
- Установление гетерофазного характера структуры полученных органо-неорганических гибридных материалов.
- Определение природы химических и структурных превращений неорганических полимеров при экструзионном смешении.
- Выявление взаимосвязи состава и структуры гибридных материалов с их термомеханическими и механическими свойствами, а также стойкостью к воздействию пламени.

Степень достоверности

Достоверность научных результатов, полученных в диссертационной работе, определяется применением традиционных методик переработки и исследования, принятых в области полимерных материалов, а также использования комплекса современных физико-химических методов анализа и лабораторного оборудования. Выводы и положения диссертации обоснованы, не противоречат концепциям химии и физики высокомолекулярных соединений и согласуются с литературными данными. Основные положения диссертации опубликованы в отечественных и зарубежных рецензируемых изданиях и защищены патентами на изобретения.

Апробация результатов

По результатам работы опубликовано 2 патента и 4 статьи в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, из них 2 – в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science и 10 тезисов докладов.

Результаты диссертационной работы были представлены на научных конференциях: XXV-XXVII ежегодных научных конференциях отдела полимеров и композиционных материалов ФИЦ ХФ РАН «ПОЛИМЕРЫ» (Москва, 2024, 2025, 2026); XX международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «ОЛИГОМЕРЫ» (Самара, 2024); 67 Всероссийской научной конференции МФТИ (Черноголовка, 2025); I Всероссийской конференции «Полимеры и композиты на их основе: прикладные и экологические решения» (Казань, 2025); XXXV Семёновских чтениях (Москва, 2025); XII Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести» (Москва, 2025); IX Всероссийской научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения» (Москва, 2025).

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие в формировании целей и задач работы, получении исследуемых материалов, проведении эксперимента и интерпретации результатов, а также подготовке и оформлении статей в научных изданиях и представлении докладов на конференциях.

Объём и структура исследования

Диссертация состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и обсуждение), выводов, списка сокращений и обозначений, а также списка литературы. Работа изложена на 180 страницах содержит 97 рисунков, 22 таблицы. Список литературы включает 246 наименований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Органические полимеры и их свойства

В современном материаловедении особое место занимают синтетические полимеры на основе органических соединений. Благодаря высокоэластичности и деформационному упрочнению, обеспечивающим возможность получения плёнок и волокон, а также низкой плотности, позволяющей производить более легкие по сравнению с металлами изделия с необходимой прочностью, они нашли широкое применение в различных областях. Кроме того, важным преимуществом органических полимеров, в отличие от большого числа неорганических соединений, является достаточно низкая температура их синтеза и переработки (до 300 °С для крупнотоннажных и до 400 °С для более специализированных полимеров).

В настоящее время большой интерес представляют исследования, посвященные получению и возможности применения материалов на основе растительного сырья, так называемых биополимеров. При разложении биополимеры образуют такие соединения, как вода, гумус и углекислый газ, безвредные для окружающей среды. Важным преимуществом их получения является использование возобновляемых источников сырья (растительная биомасса). Одним из наиболее перспективных полимеров, способных заменить термопласты на основе нефтяного сырья, является полилактид (ПЛА) – продукт полимеризации молочной кислоты.

Полимеры нашли широкое применение во всех областях человеческой деятельности – от производства упаковочных материалов до использования в таких значимых отраслях, как машино-, авиа- и ракетостроение. Однако при всем многообразии, перспективности и перечисленных преимуществах органические полимеры не лишены ряда недостатков, ограничивающих области их потенциального применения.

Использование пластиков в быту приводит к постоянно возрастающему накоплению отходов, что наносит значительный ущерб окружающей среде. Ввиду низкой плотности ($\leq 1 \text{ г/см}^3$) происходит образование «мусорных островов» в Мировом океане. Так, например, установлено, что под действием солнечных лучей пластиковые листы могут разлагаться от двух месяцев до двух лет, а ПЭТ-бутылки в течение 15 лет под водой практически не изменяются [1]. Также возможно частичное механическое разрушение, приводящее к образованию микропластика, который попадает не только в воды Мирового океана, но и в почву, что ведёт к сокращению числа микроорганизмов, нарушению водного баланса и условий роста растений [2]. В основном решение данной проблемы состоит в сборе и сортировке пластиковых отходов, которые могут быть использованы в качестве вторичного сырья, что снижает экономические затраты при производстве новых изделий из продуктов переработки [3]. Широко применяемым способом является сжигание, которое, однако, наносит ущерб окружающей среде.

При использовании современных материалов предъявляются высокие требования к их эксплуатационным характеристикам в экстремальных условиях. В частности, важными свойствами являются тепло- и термостойкость, которые характеризуют поведение материалов под тепловым воздействием. Термические свойства полимеров хорошо изучены и установлено, что большинство органических полимеров обладает низкой температурой размягчения до $200 \text{ }^\circ\text{C}$, представляющей температурный предел эксплуатации, и термостойкостью до $400 \text{ }^\circ\text{C}$, которая соответствует началу потери массы и процессов деструкции [4, 5]. Эти недостатки приводят к трудностям при эксплуатации полимеров и невозможности конкурировать с изделиями из металлов в критически важных областях промышленности.

Низкие температуры начала потери механической устойчивости и термической деструкции обусловлены химическим строением мономерного звена. Известно, что термические свойства определяются жёсткостью цепи, межмолекулярным взаимодействием, наличием объёмных заместителей и прочностью связей.

По этой причине интенсивно ведутся работы по созданию методов синтеза полимерных соединений, обладающих повышенной тепло- и термостойкостью. Такими полимерами являются, в частности, политетрафторэтилен (ПТФЭ, фторпласт-4), ароматические полиамиды, полиимиды, элементоорганические полимеры и ряд других [6-8].

Тем не менее, существует проблема, не решённая до настоящего времени, приводящая к критическому ограничению возможности эксплуатации изделий или элементов конструкций из полимерных материалов. Это горючесть органических полимеров, обусловленная углеводородной природой их макромолекул. Именно поэтому органические полимеры характеризуются высокой способностью к возгоранию, а также к поддержанию и распространению пламени. В этой связи снижение горючести или получение негорючих полимерных материалов является одной из важных задач современного материаловедения.

1.2 Общие вопросы пожарной опасности полимерных материалов

Пожары занимают особое место среди других чрезвычайных событий мирового масштаба. В источнике [9] приводятся данные, свидетельствующие о том, что ежегодно в мире происходит более 3 млн пожаров с числом человеческих жертв, превышающим 20 тыс. человек. При этом наиболее пожароопасными объектами являются жилые дома ввиду того, что большинство пожаров случается по вине человека (около 80 %) в результате неправильного обращения с огнём или использования неисправной техники. Согласно данным научно-исследовательского института противопожарной обороны (ВНИИПО МЧС России), за период с 2019 по 2023 г. зарегистрировано 2 млн случаев пожаров, при этом около 50 % происшествий приходится на городские территории [10]. В денежном эквиваленте потери составили 96 млрд руб., а человеческих жертв – 40,9 тыс.

Поэтому одной из наиболее важных задач для снижения пожароопасности является разработка и применение материалов, покрытий, конструкций повышенной огнестойкости. Такие материалы должны сохранять стойкость к действию высоких температур и термоокислительным процессам, происходящим при горении, а также самозатухать, предотвращая распространение пламени. Все эти особенности способствовали бы снижению экономического ущерба, а также позволили бы уменьшить угрозу негативного воздействия на человека. В связи с этим основными объектами исследований в области пожарной безопасности являются строительные материалы и конструкции на основе полимеров, огнезащитные добавки, пропиточные составы и покрытия.

Способность веществ или материалов к самостоятельному горению называют горючестью. В соответствии с принятыми классификациями веществ и материалов по степени горючести выделяют три группы [11, 12]:

- негорючие (несгораемые) – вещества и материалы, неспособные к горению на воздухе;
- трудногорючие (трудносгораемые) – вещества и материалы, способные гореть в воздухе при воздействии источника зажигания, но неспособные самостоятельно гореть после его удаления;
- горючие (сгораемые) – вещества и материалы, способные самовозгораться, а также возгораться при воздействии источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления.

В настоящее время органические полимеры являются одним из наиболее динамически развивающихся классов материалов не только по отраслям промышленности, но и по ежегодному росту потребления. Согласно приведённым данным [13], мировое потребление в 2019 г. составило 401 млн т. По предварительным прогнозам, к 2050 г. эта цифра может достигнуть 550 млн т.

Полимеры активно используются в качестве строительных материалов, для оснащения транспортных средств и в повседневной жизни человека. Этим фактом отчасти объясняется и ежегодное увеличение числа пожаров, что связано с возгоранием полимерных изделий. Известно [12], что по статистике в подавляющем большинстве случаев причиной пожаров является возгорание от таких источников, как искры, разряды статического электричества и иных воздействий, связанных с повседневной деятельностью человека.

1.3 Горение полимерных материалов

Крупный вклад в теорию горения внесён советскими учеными Н. Н. Семёновым, Я. Б. Зельдовичем и другими исследователями, которые показали, что горение является сложным, самоускоряющимся физико-химическим процессом, при котором под воздействием теплового источника протекает окисление вещества, сопровождающееся значительным экзотермическим эффектом, световым излучением и дымовыделением [14]. Эти представления легли в основу теории горения полимеров.

Горение полимерных материалов активно изучалось отечественными [15-24] и зарубежными [25-34] исследователями. Было установлено, что горение таких материалов является сложным многостадийным физико-химическим процессом (теплоперенос, фазовые превращения, пиролиз, термоокисление, образование дыма и токсичных продуктов, формирование и разрушение барьерного слоя и др.). Этот процесс протекает одновременно в газовой и конденсированной фазах и принципиально отличается от горения газа или жидкого топлива.

Для поиска возможных способов снижения горючести требуется рассмотрение фундаментальных основ процесса, а именно стадий, методов определения и параметров, с помощью которых может быть описан процесс горения полимеров. Наиболее детальная схема (рисунок 1), описывающая горение полимерных материалов, представлена в работах А. А. Берлина и других исследователей [19, 24].

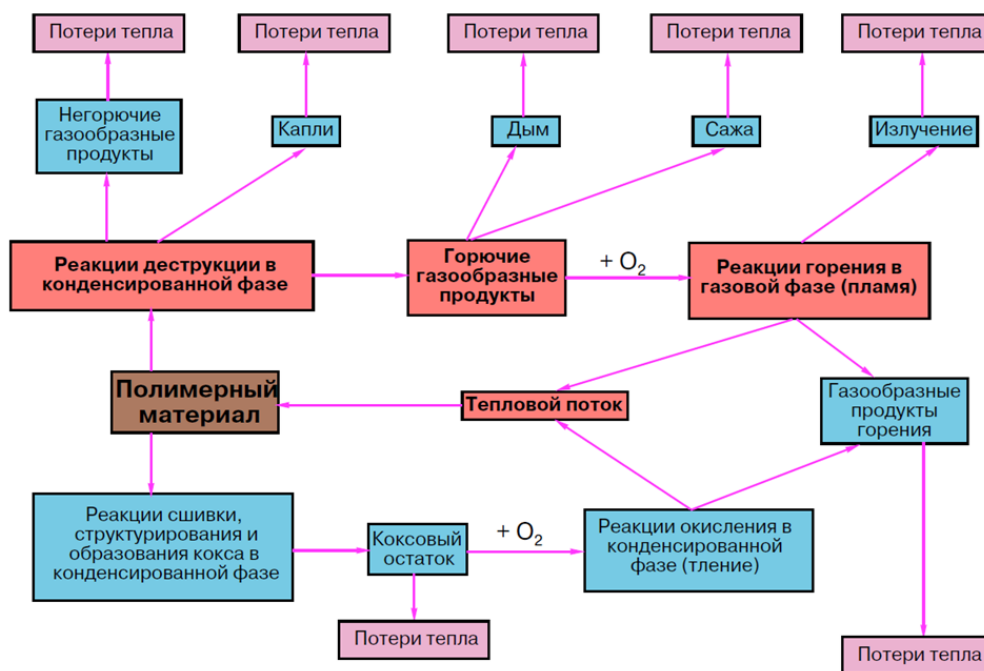


Рисунок 1 – Схема горения полимерных материалов

Как видно из схемы, в процессе горения в конденсированной фазе протекают химические процессы деструкции, сшивки, образования коксового слоя, а также испарения летучих продуктов, что сопровождается интенсивной тепло- и массопереносом. Превращения и окисления летучих продуктов протекают в газовой фазе. В результате образуются горючие и негорючие газообразные вещества и твёрдые продукты.

1.3.1 Нагрев

На начальном этапе образец нагревается под действием внешнего теплового потока (пламя и/или тепловое излучение), что приводит к повышению температуры полимера и накоплению тепловой энергии в его объёме. Скорость нагрева определяется теплофизическими свойствами (теплоёмкость, теплопроводность), условиями теплоотдачи и геометрическими параметрами образца. Совокупность этих факторов определяет время задержки воспламенения.

При достижении температуры 100-300 °С, в зависимости от природы полимера, происходят физические превращения – размягчение и плавление материала, и полимер переходит в вязкотекучее состояние.

Эти процессы сопровождаются изменением геометрии и условий теплопередачи. Течение расплава может приводить к каплепадению, которое оказывает двойственный эффект на процесс горения. С одной стороны, отделяющиеся капли уносят часть тепловой энергии и массы из зоны горения, что может снижать интенсивность горения. С другой стороны, каплепадение сопровождается переносом горючего материала в новые области, что приводит к формированию вторичных очагов и ускорению распространения пламени [35-37]. В расплавленном состоянии макромолекулы характеризуются высокой подвижностью, способствующей началу термодеструкции (разрыву макромолекулярных цепей). Одновременно наблюдается частичная десорбция низкомолекулярных примесей и остаточных мономеров, не сопровождающаяся разрушением основной макромолекулярной цепи.

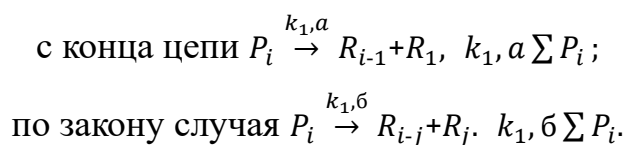
1.3.2 Пиролиз

При дальнейшем тепловом воздействии, когда температура полимера превышает 400 °С, происходит инициирование пиролиза, приводящего к воспламенению материала. Данный процесс характеризуется термическим разложением макромолекулярных цепей, протекающим в условиях отсутствия либо существенного ограничения доступа кислорода и сопровождающимся образованием газообразных, конденсируемых и твердых продуктов. Особенность этой стадии заключается в том, что пиролиз является основным источником горючих газов – продуктов деструкции, которые далее вступают в реакции окисления в газовой фазе.

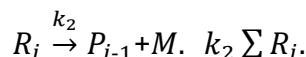
В ходе пиролиза образуются первичные активные центры – макрорадикалы. Для полиолефинов инициирование термодеструкции происходит преимущественно за счёт гомолитического разрыва связей С-С. Образующиеся макрорадикалы вступают в радикально-цепные реакции, которые протекают с высокой скоростью и нередко носят автокаталитический характер [38, 39].

Основными механизмами пиролиза являются случайный разрыв цепи, деполимеризация и внутримолекулярные перегруппировки. Наиболее вероятными местами разрыва являются области с повышенной локальной подвижностью цепи, дефектные звенья цепи, участки разветвлений, а также концевые группы макромолекул. В общем виде кинетическая схема цепного процесса термодеструкции полиолефинов может быть представлена следующим образом [18]:

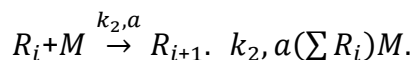
1) Инициирование:



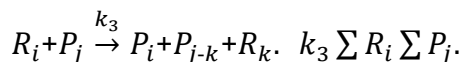
2) Развитие цепи:



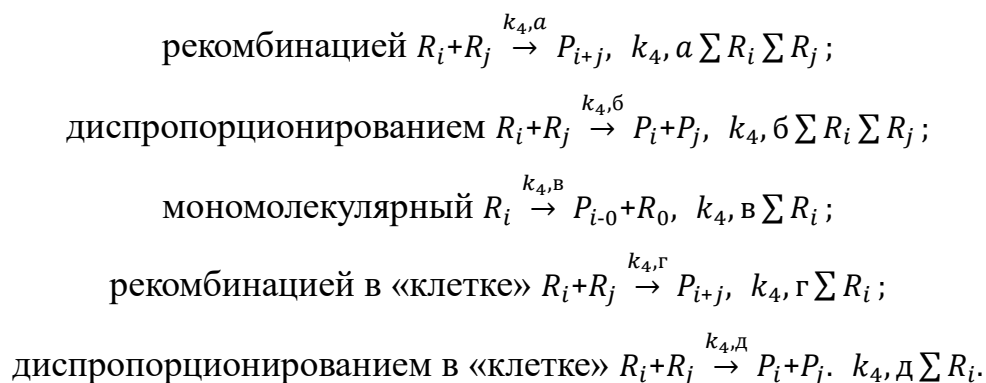
3) Обратная реакция:



4) Передача цепи с разрывом:



5) Обрыв цепи:



Где Р, R, М – неактивная полимерная молекула, активная макромолекула (радикал) и мономер соответственно; i, j, k – числа мономерных звеньев в молекуле

Ключевым элементарным актом пиролиза полиолефинов является β -расщепление, при котором разрыв связей происходит в β -положении относительно радикального центра. В результате образуются низшие олефины и укороченные макрорадикалы. Дальнейшие реакции рекомбинации и диспропорционирования этих радикалов могут приводить к образованию более тяжёлых углеводородных фрагментов [40].

Параллельно β -расщеплению протекают реакции внутри- и межмолекулярного переноса атома водорода, приводящие к образованию насыщенных углеводородов и стабилизации радикалов. Установлено, что перенос атома водорода оказывает существенное влияние на состав продуктов пиролиза и способствует перераспределению радикальных центров с образованием более устойчивых вторичных и третичных радикалов [41-44].

Различают два типа переноса атома водорода: 1) перенос атома водорода в пределах одной макромолекулы к радикальному центру – внутримолекулярный; 2) перенос водорода с другой макромолекулы – межмолекулярный.

В обоих случаях исходный радикал превращается в молекулу, а на доноре возникает новый радикальный центр, при этом число радикальных центров в результате элементарного акта переноса сохраняется. Схема переноса атома водорода представлена на рисунке 2 [45].

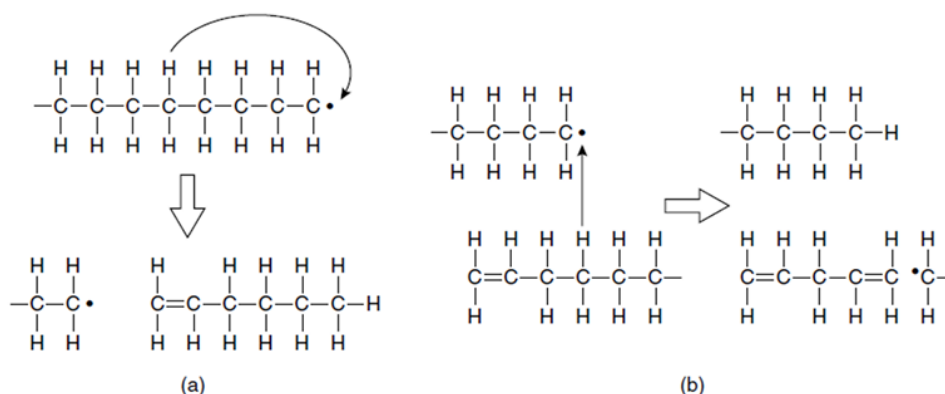


Рисунок 2 – Внутримолекулярный (a) и межмолекулярный (b) перенос атома водорода

1.3.3 Перенос летучих продуктов пиролиза и газофазное горение

Горение полиолефинов (ПЭ, ПП) и их сополимеров в пламенном режиме рассматривается как сопряженный процесс пиролиза в конденсированной фазе и газофазного окисления летучих продуктов. Данный процесс характеризуется положительной тепловой обратной связью. Продукты пиролиза поступают в зону пламени и поддерживают процесс горения, тогда как тепловыделение в зоне пламени ускоряет пиролиз на поверхности конденсированной фазы вследствие повышения температуры, приводящего к увеличению выхода летучих продуктов (топлива), что подтверждено в ряде экспериментальных работ [18, 19, 24, 46].

Поскольку при горении полиолефины переходят в состояние расплава, процессы пиролиза протекают преимущественно в приповерхностном слое материала. В данной области реализуются реакции радикально-цепного разложения макромолекул, приводящие к образованию низкомолекулярных продуктов – алканов, алкенов, диенов и частично конденсированных фракций. Эти соединения первоначально образуются в объёме расплава, после чего диффундируют к поверхности и переходят в газовую фазу.

С точки зрения макрокинетики скорость выделения летучих продуктов определяется конкурирующими процессами: химической кинетикой пиролиза (скоростью образования летучих соединений), теплопереносом к зоне реакции и массопереносом, обеспечивающим выход летучих продуктов из расплава через пограничный слой.

Следует отметить, что выход летучих продуктов пиролиза, являющихся топливом для поддержания процесса горения, может осуществляться по разным механизмам, реализующимися одновременно. В литературе обычно выделяют следующие механизмы:

- 1) Молекулярная диффузия, при которой образующиеся низкомолекулярные соединения (НМС) находятся в расплаве в растворённом или диспергированном состоянии и перемещаются к границе «расплав-газ» под действием градиента химического потенциала, который в первом приближении может быть описан как градиент концентрации по закону Фика [47-49].

Диффузия НМС в полимерном расплаве реализуется как последовательность термически активируемых «прыжков» молекул через временно возникающие элементы свободного объёма [50]. С ростом температуры коэффициент диффузии резко возрастает вследствие снижения вязкости расплава и повышения сегментальной подвижности макромолекул. В результате диффузия может выступать лимитирующей стадией выхода летучих продуктов и, соответственно, процесса горения.

Когда молекула достигает поверхности расплава и обладает достаточной энергией для преодоления активационного барьера и сил взаимодействия, удерживающих её на поверхности, происходит десорбция и перенос низкомолекулярных летучих продуктов в газовую фазу. Если же скорость образования летучих продуктов превышает скорость их десорбции, это приводит к пузырьковой нуклеации, вспениванию расплава и резкому выбросу продуктов, в результате чего может происходить замедление пиролиза и наблюдаться неустойчивость пламени.

2) Нуклеация и рост пузырьков связаны с образованием газовой фазы непосредственно внутри расплава. Всплывание пузырьков может сопровождаться кипением или пульсациями расплава, тогда как их разрушение приводит к разбрызгиванию капель [51, 52].

В результате пиролиза и газофазного горения концентрация летучих продуктов в приповерхностном слое максимальна. По мере их диффузии и смешения с окружающим воздухом она уменьшается, в то время как кислород диффундирует к поверхности полимера. Таким образом, формируется встречный диффузионный поток реагентов, определяющий интенсивность процессов горения.

Для термопластичных органических полимеров, в частности полиолефинов и их сополимеров, характерно диффузионное пламя, при котором топливо и кислород воздуха смешиваются в газовой фазе за счет молекулярной диффузии и турбулентной конвекции.

В этих условиях скорость горения и интенсивность тепловыделения определяются совокупностью факторов, включая массовый поток летучих продуктов, скорость подвода кислорода, интенсивность смешения топлива и окислителя, кинетику окисления промежуточных продуктов и тепловые потери. Согласно данным экспериментальных исследований, скорость распространения пламени по поверхности полимера определяется не только процессом деструкции, но и структурой пламени, а также величиной теплового потока к поверхности полимера, что обуславливает положительную тепловую обратную связь при горении [18, 19].

В диффузионном пламени максимальная скорость реакции реализуется в зоне, где соотношение концентраций топлива и кислорода соответствует стехиометрическому. При установлении устойчивого режима горения пламя располагается непосредственно вблизи поверхности полимера или на малом расстоянии над ней. Положение пламени определяется скоростью выхода летучих низкомолекулярных продуктов, условиями конвективного переноса и тепловым балансом системы. Это обусловлено тем, что топливо непрерывно образуется в процессе пиролиза, а устойчивость горения поддерживается в том случае, когда тепловой поток от пламени компенсирует тепловые потери поверхности и поддерживает скорость пиролиза выше критической [18].

Попадая в зону пламени, летучие продукты подвергаются газофазному окислению, протекающему по радикально-цепному механизму. Ключевую роль в этом процессе играют активные частицы $H\cdot$, $O\cdot$ и $OH\cdot$, обеспечивающие разветвление цепных реакций. Кинетика газофазного окисления определяется конкуренцией реакций разветвления и обрыва цепей, а также образованием и дальнейшим превращением промежуточных продуктов. Фундаментальные представления о механизмах газофазного окисления сформулированы в классических работах Н. Н. Семёнова, Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого [53-55].

Наиболее детальная схема газофазного окисления летучих продуктов пиролиза полимеров представлена на рисунке 3 [19, 56].

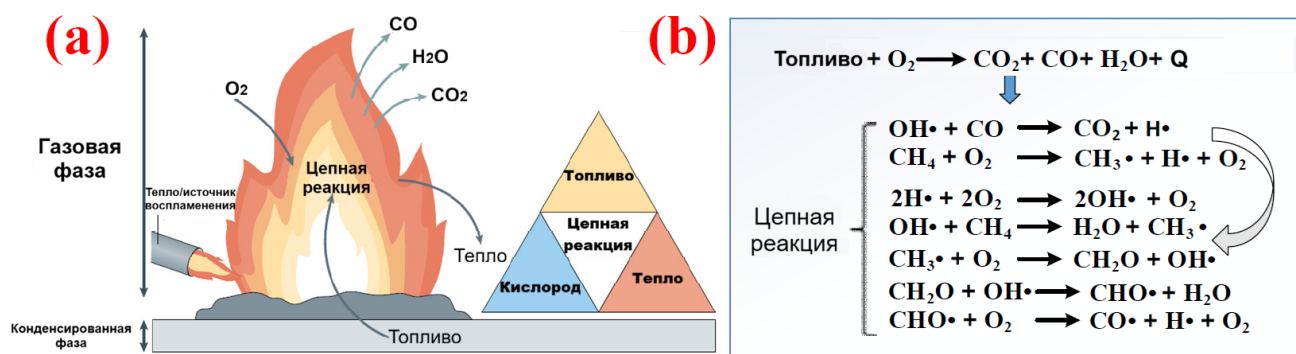


Рисунок 3 – Общая схема горения полимеров (a) и схема цепной реакции газофазного окисления в пламени (b)

Инициирование цепной реакции происходит при отрыве атома водорода от молекулы летучего углеводорода RH активными радикалами: $RH + OH\cdot \rightarrow R\cdot + H_2O$. Образующийся алкил-радикал $R\cdot$ может далее взаимодействовать с молекулярным кислородом с образованием кислородсодержащих радикалов ($RO\cdot$, $ROO\cdot$) либо подвергаться распаду при высокой температуре. Процесс распада приводит к укорачиванию углеводородной цепи и образованию радикалов и фрагментов молекулярных продуктов меньшей длины.

В углеводородном пламени важной стадией является окисление углеродсодержащих продуктов, протекающая через образование промежуточного продукта CO и его последующее превращение до CO_2 по реакции: $CO + OH\cdot \rightarrow CO_2 + H\cdot$.

Данный этап имеет принципиальное значение, поскольку отражает полноту окисления и сопровождается регенерацией радикала $H\cdot$, который вновь участвует в развитии цепной реакции. Образующийся радикал $H\cdot$ может взаимодействовать с молекулярным кислородом с образованием $O\cdot$ и $OH\cdot$. Далее эти радикалы поддерживают развитие цепной реакции: $O\cdot + H_2 \rightarrow OH\cdot + H\cdot$; $OH\cdot + H_2 \rightarrow H_2O + H\cdot$ [19,57].

Следует отметить, что часто при горении полимеров летучие продукты пиролиза (топливо) и кислород воздуха (окислитель) поступают в зону пламени отдельно и смешиваются в ней, что приводит к концентрационной неоднородности среды и образованию области, обогащенной окислителем (O_2) и области с избытком топлива.

Обычно при пожарах с участием полимеров горение происходит в условиях ограниченной вентиляции, способствующей снижению концентрации окислителя. Это подтверждается тем, что в результате дефицита O_2 образуется монооксид углерода (CO), свидетельствующий о неполноте сгорания летучих продуктов, что приводит к повышенному дымо- и сажеобразованию.

Процессы образования сажи связаны с тем, что при неполном сгорании превращение летучих углеводородов характеризуется образованием ненасыщенных соединений (ацетилен, этилен и др.) в результате дегидрирования. При повышенных температурах эти соединения могут по механизму тримеризации (рисунок 4) переходить в ароматические структуры, что и приводит к образованию сажи и, как следствие, дыма.

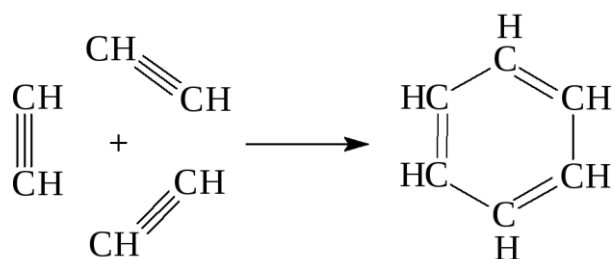


Рисунок 4 – Образование ароматических структур (тримеризация ацетилена)

Кроме того, полимерные материалы часто содержат добавки различного назначения. Поэтому дымовыделение при горении связано с образованием сажи и твердых частиц оксидов металлов, а также химической и физической конденсацией различных продуктов пиролиза и горения [18]. Образующаяся сажа не обязательно полностью выносится из зоны горения, поскольку при переносе в области с более высоким содержанием O_2 она может частично или полностью сгорать.

1.3.4 Образование углеродного остатка (кокса)

При горении полимерных материалов важную роль играет образование углеродного остатка (кокса). Данный процесс, широко известный в зарубежной литературе как charring (char – кокс), существенно влияет на механизмы термической деструкции и окисления полимеров.

Образование кокса является конкурирующим процессом по отношению к выделению летучих продуктов в газовую фазу. Если в процессе пиролиза преобладают реакции деполимеризации и β -расщепления, то преимущественно образуются летучие углеводороды. В том случае, если ключевыми реакциями являются дегидрирование, циклизация и сшивание, то происходит образование конденсированной углеродсодержащей фазы. Установлено, что направленность процесса зависит от химического строения полимера (склонности к ароматизации/конденсации), наличия функциональных групп, а также влияния добавок (фосфорсодержащих соединений, антипиренов, наполнителей) [18, 19, 58, 59].

Углеродный остаток представляет собой твёрдую фазу, которая формируется при термическом разложении и горении полимеров на их поверхности. Он имеет многокомпонентную структуру, включающую карбонизированный органический каркас разной степени ароматичности и минеральные компоненты (золу, наполнители и др.), которые могут участвовать в образовании каркаса и повышать его целостность и термостойкость.

Формирование углеродного остатка происходит вследствие увеличения числа ненасыщенных фрагментов, образующихся в результате дегидрирования и реакций элиминирования. Рост ненасыщенности повышает вероятность протекания процессов циклизации. Затем происходят межцепное сшивание и конденсация с отщеплением низкомолекулярных соединений, что приводит к образованию более конденсированных фрагментов. В результате формируется каркас, который при дальнейшем нагреве карбонизируется.

При этом повышенная температура способствует увеличению степени ароматичности, снижению доли гетероатомов, изменению микроструктуры и, как следствие, стабилизации ароматической структуры.

В этой связи в настоящее время проводятся интенсивные исследования, направленные на увеличение выхода углеродного остатка при термической деструкции полимеров, а также на изучение его структуры, свойств и факторов, способствующих повышению барьерных характеристик [18, 19, 24, 58-66].

Значительный интерес к процессу коксообразования полимеров связан с тем, что образование кокса способствует снижению горючести по нескольким причинам. Во-первых, он выступает в качестве защитного слоя, образующегося между пламенем и пиролизующимся полимером, экранируя тепловой поток к материалу. Во-вторых, коксовый слой служит барьером, затрудняя выход летучих продуктов пиролиза и тем самым снижая массовый поток топлива, питающего пламя, а также диффузию кислорода к реакционному слою. Кроме того, коксовый слой может изменять тепловой баланс в сторону увеличения теплопотерь вследствие излучения тепла от его нагретой поверхности [24, 59]. При этом важна не только масса образующегося кокса, но и его структура: прочность, адгезия к пиролизующемуся слою, пористость и другие параметры.

В работе [18] предложена классификация полимеров по их поведению при пиролизе.

К полимерам первой группы относят соединения, у которых при пиролизе наблюдается практически полное разрушение макромолекул вследствие разрыва связей основной цепи. При этом выделяются два предельных случая: 1) деполимеризация с образованием мономера; 2) распад макромолекулы без образования мономера. Пиролиз полимеров этой группы часто соответствует промежуточному случаю между указанными механизмами. Такие полимеры не склонны к коксообразованию, поскольку при термической деструкции превращаются в летучие продукты.

К этой группе относятся полиолефины (ПЭ, ПП) и их сополимеры, так как продуктами их пиролиза являются углеводородные фрагменты с достаточно высокой молекулярной массой, а выход мономера при этом очень низок [67]. К этой же группе относят полиметилметакрилат (ПММА), полистирол (ПС) и политетрафторэтилен (ПТФЭ).

Следует отметить, что процесс пиролиза сополимера этилена и винилацетата (СЭВА) имеет дополнительную особенность. В области температур 280-320 °С наблюдается отщепление уксусной кислоты и образование двойных связей. При температуре 350 °С установлено практически полное отщепление уксусной кислоты от сополимера [68]. При этом образующиеся ненасыщенные фрагменты потенциально способны приводить к сшивке. Однако из-за их нестабильности не происходит образования устойчивых ароматических структур, и цепь разрушается с образованием летучих продуктов. Поэтому принято считать СЭВА некоксообразующим полимером, близким по поведению к полиолефинам.

В работе [69] представлены описание и схема возможных путей пиролиза полиолефинов (рисунок 5). В линейных полимерах для расщепления С-С связей требуется более низкая температура, чем для расщепления С-Н связей. Следовательно, вероятным процессом при пиролизе является фрагментация цепи с образованием летучих соединений. Для образования кокса требуется разрыв С-Н связей, что в случае полиолефинов термодинамически неблагоприятно. Однако в присутствии кислорода процессы окислительного дегидрирования могут конкурировать с распадом цепи, приводя к образованию ненасыщенных фрагментов, которые способны эволюционировать в более стабильные ароматические структуры, типичные для коксующихся полимеров.

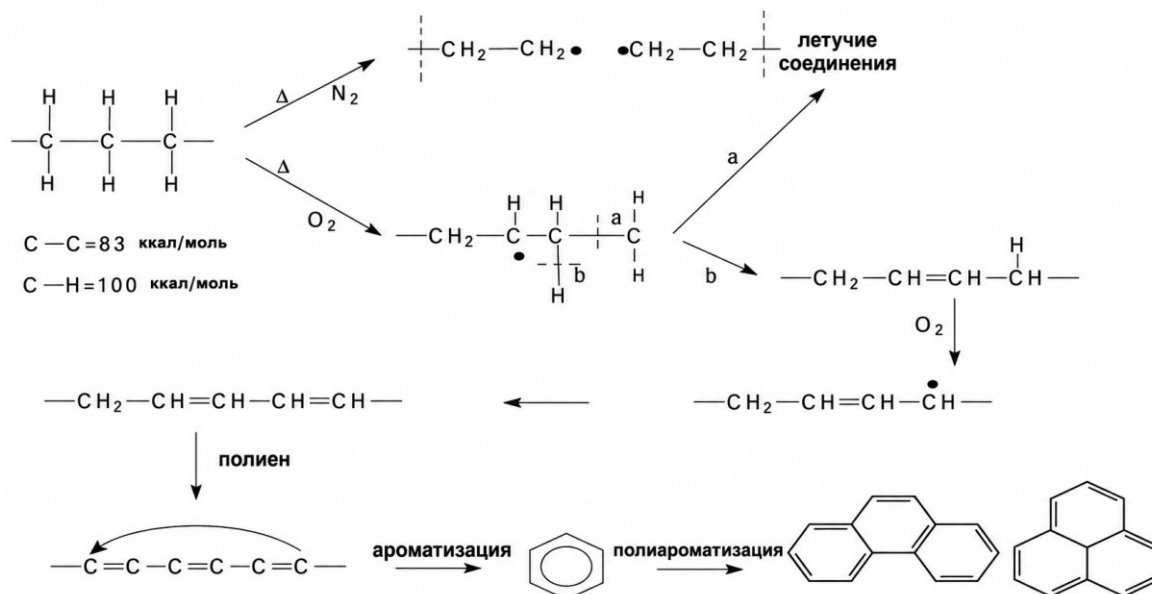


Рисунок 5 – Пути термической деструкции полиолефинов

Также в работе [18] ко второй группе полимеров отнесены соединения, проявляющие склонность к реакциям внутримолекулярного отщепления атомов или функциональных групп, циклизации и структурированию. Для этой группы характерны разрывы связей основной цепи, однако реакции структурирования и образование более термодинамически стабильных соединений преобладают над реакциями деструкции. К этой группе относятся насыщенные полимеры, у которых на первой стадии пиролиза наблюдается отщепление боковых заместителей с образованием полиеновых фрагментов или протекают реакции внутримолекулярной циклизации и ароматизации. Типичными представителями таких полимеров являются поливинилхлорид (ПВХ) и другие галогенпроизводные углеводороды. Вторая подгруппа второй группы представлена полимерами с ароматическими карбо- и гетероциклическими звеньями. Разрыв связей в цепях макромолекул этой подгруппы сопровождается реакциями дегидрирования, сшивания, перегруппировками и образованием конденсированных ароматических структур. Для полимеров этой подгруппы характерен более высокий выход нелетучего остатка (высокое значение коксового числа).

К карбоцепным полимерам этой подгруппы относятся пространственно-сетчатые фенолформальдегидные полимеры, полибензил, полифенилен, полинафталин и др., а к гетероцепным – ароматические простые и сложные полиэфиры, полиамиды, полиуретаны, полиимиды и другие полигетероарилены.

Кинетика и механизм начальных стадий пиролиза, сопровождающихся отщеплением боковых заместителей, наиболее подробно изучены на примере ПВХ.

В работе [70] представлены схемы первой стадии пиролиза ПВХ (рисунок 6) и механизм образования ароматических структур, формирующихся в результате внутримолекулярной циклизации (рисунок 7).

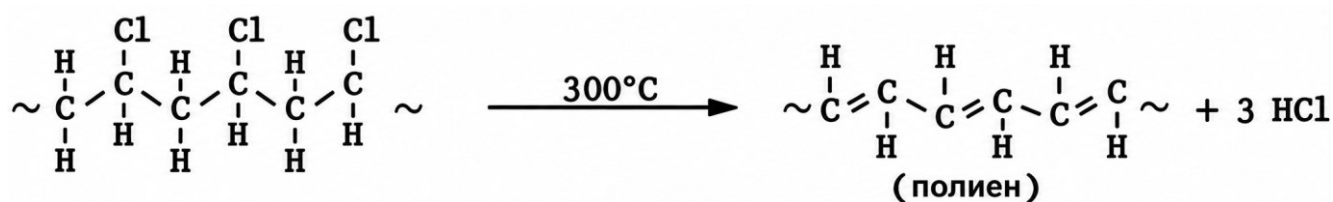


Рисунок 6 – Первая стадия пиролиза ПВХ и образование соляной кислоты (HCl)

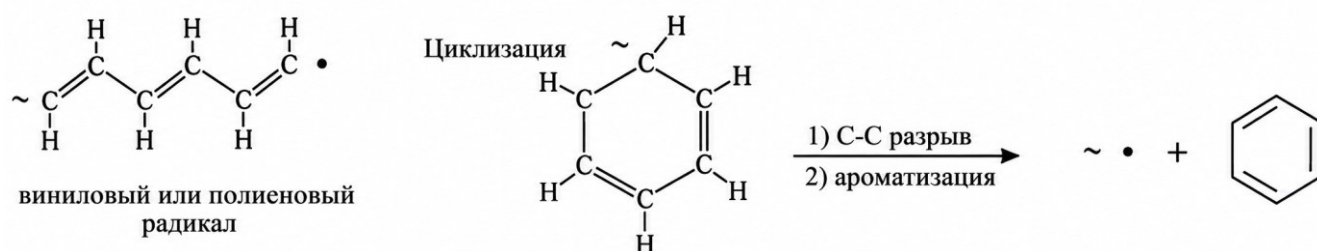


Рисунок 7 – Циклизация и ароматизация полиенового радикала ПВХ

Также предложен иной механизм, объясняющий сшивание на ранних стадиях разложения ПВХ. Согласно этому механизму, возможна конденсация между соседними полиеновыми цепями по типу реакции Дильса – Альдера (рисунок 8). Образование ароматических структур подтверждено в дальнейших исследованиях пиролиза ПВХ [71].

Пиролиз ПВХ характеризуется высоким выходом нелетучего коксового остатка, что позволяет относить его к коксообразующим полимерам, однако важной проблемой его термической деструкции является высокий выход соляной кислоты (HCl). Несмотря на то, что это способствует снижению горючести полимера, выделение HCl оказывает негативное воздействие на окружающую среду.

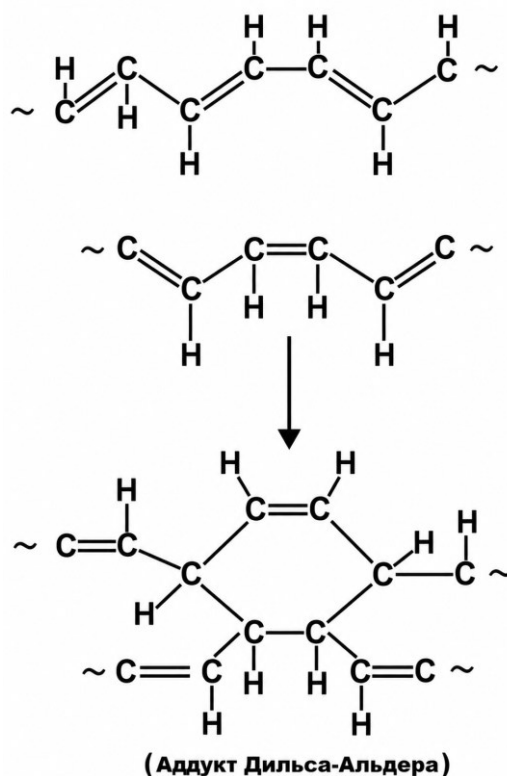


Рисунок 8 – Межмолекулярная поликонденсация полиенов по Дильсу – Альдеру

1.3.5 Выгорание

Завершение процесса горения полимерных материалов происходит главным образом вследствие выгорания и значительного уменьшения массы, что приводит к снижению подачи летучих продуктов в газовую фазу, нарушению устойчивости пламени и его дальнейшему затуханию. При этом тепловые потери превышают тепловыделение пламени, что сопровождается снижением температуры поверхностного слоя.

Для полимеров, склонных к образованию коксового слоя, завершение горения связано со снижением выхода летучих продуктов в газовую фазу и экранированием теплового потока коксовым слоем, что приводит к самозатуханию. Снижается концентрация кислорода вблизи поверхности полимера вследствие накопления инертных негорючих газов и образования барьерного слоя, в результате чего радикально-цепные реакции, поддерживающие пламя, прекращаются. Концентрация $\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$ и $\text{OH}\cdot$ снижается ниже критического уровня, что приводит к их рекомбинации и подавлению цепных процессов.

1.3.6 Выводы к разделу 1.3

На основе анализа литературных данных представлен детальный механизм горения термопластичных органических полимеров (полиолефинов и их сополимеров). Установлено, что процесс характеризуется радикально-цепным механизмом деструкции и определяется скоростью образования и поступления в газовую фазу летучих низкомолекулярных углеводородов, представляющих собой топливо. Поддержание горения происходит в результате положительного теплового баланса, при котором тепловыделение в пламени превышает суммарные теплопотери и обеспечивает непрерывную газификацию полимера. Это приводит к самоподдержанию процесса горения.

Следовательно, снижение горючести полимерных материалов должно быть направлено на нарушение устойчивости пламени и может быть достигнуто за счёт совокупного воздействия на тепловые, массообменные и химические процессы, протекающие в системе «полимер-пламя». Для этого необходимо: 1) увеличение доли теплопотерь и снижение эффективности теплопереноса от пламени к поверхности полимера; 2) уменьшение скорости газификации и выхода летучих продуктов термодеструкции; 3) изменение состава образующихся летучих низкомолекулярных соединений в сторону образования негорючих или слабогорючих газов; 4) интенсификация процессов коксообразования с формированием защитного углеродного слоя, обладающего барьерными свойствами.

Указанные направления являются основными для большинства современных исследований в области получения полимерных материалов пониженной горючести, в том числе полиолефинов и их сополимеров.

1.4 Кислородный индекс, как характеристика горючести полимеров

Одним из важнейших показателей, характеризующих горючесть полимерных материалов, является кислородный индекс (КИ) или limiting oxygen index (LOI). Данный показатель широко используется в качестве стандартного критерия при оценке горючести полимеров.

Кислородный индекс – это минимальная объёмная доля кислорода в азотно-кислородной смеси, при которой образец полимера ещё способен поддерживать устойчивое горение при заданных условиях.

Понятие кислородного индекса упоминается в ранней работе по горючести полимеров [72], в которой исследовалась их воспламеняемость в зависимости от содержания кислорода в атмосфере.

Известно, что содержание кислорода в воздухе составляет около 21 %. На основании этого принята условная классификация горючести полимеров по величине их кислородного индекса:

- $КИ < 20$, легкогорючие материалы, характеризующиеся быстрым распространением пламени.
- $КИ > 20$ (20-26), горючие материалы с относительно медленным распространением пламени.
- $КИ > 27$, трудногорючие, самозатухающие материалы после удаления пламени.

Следует, однако, отметить, что кислородный индекс не позволяет получить детальное представление о поведении при пожаре, а даёт лишь сравнительную оценку способности полимера к горению. Поэтому для более полного анализа горючести определение кислородного индекса обычно сопровождается дополнительными исследованиями.

Одним из основных методов, позволяющих получить более точное описание поведения полимера при горении, является метод конусной калориметрии.

С использованием данного метода определяют такие параметры, как время воспламенения, эффективная теплота сгорания, скорость потери массы, скорость дымообразования, выход СО и др. Однако наиболее важным параметром является скорость тепловыделения (Heat Release Rate, HRR), которая используется для оценки интенсивности пожара и скорости газификации летучих продуктов. Поэтому данный показатель рассматривается как один из основных параметров пожарной опасности материалов. [73-77].

Ещё одним методом, применяемым для оценки горючести полимеров, является стандартизированная методика UL-94, позволяющая определить группу воспламеняемости. Суть метода заключается в том, что образец материала заданной геометрии располагается горизонтально или вертикально и затем поджигается горелкой, после чего оценивается время горения, наличие капель, а также способность к распространению пламени. В зависимости от полученных результатов полимерные материалы классифицируют следующим образом:

- HB (горизонтальное горение) — медленное горение, скорость < 76 мм/мин, при толщине < 3 мм или горение прекращается до достижения 100 мм. Материалы группы HB считаются самозатухающими;
- V-2 (вертикальное горение) — горение прекращается в течении 30 сек, допускается наличие горящих капель;
- V-1 (вертикальное горение) — горение прекращается в течение 30 сек, допускается наличие негорящих капель;
- V-0 (вертикальное горение) — горение прекращается в течении 10 сек, допускается наличие негорящих капель. Данный вариант является самым предпочтительным для полимерных материалов пониженной горючести.

Таким образом, кислородный индекс является одним из важнейших параметров, характеризующих горючесть полимеров. Повышение значений КИ рассматривается как одна из ключевых задач при разработке материалов пониженной горючести.

Однако для более полного анализа поведения полимеров при горении определение кислородного индекса должно сопровождаться дополнительными испытаниями.

Повышение кислородного индекса может быть достигнуто за счёт: снижения тепловыделения материала; уменьшения скорости его газификации; образования летучих продуктов, способных ингибировать радикально-цепные реакции в газовой фазе; увеличения выхода коксового остатка.

В работах [18, 24] показана прямая взаимосвязь между коксовым числом (КЧ) и кислородным индексом полимерных материалов. В таблице 1 представлены значения КЧ и КИ для различных полимеров. Анализ данных показывает, что увеличение коксового числа сопровождается ростом кислородного индекса. Это свидетельствует о том, что чем больше коксового остатка образуется при пиролизе полимеров, тем менее они горючи. Зависимость КИ от КЧ представлена на рисунке 9.

Таблица 1 – Экспериментальные и рассчитанные значения коксовых чисел (КЧ) и кислородных индексов (КИ) полимеров [18]

Полимер	КЧ, %		КИ, %	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
ПММА	0	0	17,5	17,3
ПЭ	0	0	17,5	17,4
ПС	0	0	17,5	18,3
Целлюлоза	5	5	19,5	19,9
ПЭТФ	8	8	20,7	20,6
ПК	24	24	27,5	29,4
Полибензимидазол	67	70	43,5	41,5
Углерод	100	100	57,5	56-64

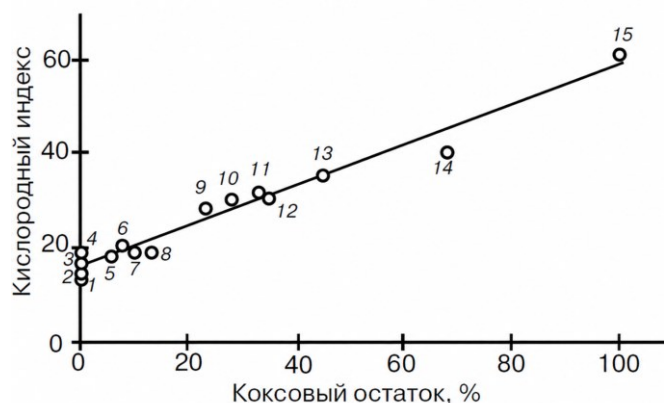


Рисунок 9 – Зависимость кислородного индекса полимеров от выхода коксового остатка при пиролизе: 1 – полиформальдегид; 2 – полиэтилен, полипропилен; 3 – полистирол; 4 – полиамид; 5 – целлюлоза; 6 – поливиниловый спирт; 7 – полиэтилтерефталат; 8 – полиакрилонитрил; 9 – полифениленоксид огнезащитный; 10 – поликарбонат; 11 – полиамид с антипиреном; 12 – полисульфон; 13 – феноло-формальдегидный полимер; 14 – полиимид; 15 – углерод [24]

В результате, можно сделать вывод, что кислородный индекс является одним из наиболее распространённых и стандартизованных показателей горючести полимерных материалов. Тем не менее следует учитывать, что данный параметр характеризует поведение материала в идеализированных условиях и не даёт полного описания процессов горения. Для комплексной оценки пожарной опасности полимеров необходимо использование совокупности экспериментальных методов.

Вместе с тем кислородный индекс занимает важное место среди показателей горючести и позволяет выявлять общие закономерности изменения воспламеняемости, являясь эффективным критерием первичной оценки огнезащитного действия модифицирующих компонентов.

В этой связи повышение КИ рассматривается как одна из ключевых задач при разработке полимерных материалов пониженной горючести.

1.5 Способы снижения горючести полимеров

Наиболее перспективным и актуальным направлением в области получения полимерных материалов пониженной горючести является использование ингибирующих горение добавок – антипиренов. Эти добавки вводятся при компаундировании (например, при экструзионном смешении) и не образуют химических связей с макромолекулами полимеров. В таком случае антипирены выступают в качестве гетерогенных дисперсных наполнителей, частицы которых механически распределены в полимерной матрице.

На основании анализа большого числа литературных источников [18, 19, 24, 56, 78-84] можно классифицировать антипирены следующим образом:

1) Галогенсодержащие антипирены представляют собой соединения, содержащие атомы галогенов, наиболее распространёнными из которых являются хлор- и бромсодержащие.

2) Неорганические антипирены включают в себя гидроксиды металлов ($\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$), полифосфат аммония (ПФА), красный фосфор, борсодержащие соединения (борат цинка $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$), а также азотсодержащие соединения.

3) Органические антипирены - фосфор- и кремнийорганические соединения.

4) Интумесцентные (вспучивающиеся) антипирены часто представляют собой композиции, содержащие ПФА, меламин, пентаэритрит.

За последние 20-25 лет было опубликовано значительное число работ, посвященных получению полимерных нанокомпозитов пониженной горючести [75, 77, 85-89]. Кроме того, в ряде исследований в качестве антипиренов рассматриваются биоорганические соединения (полисахариды, метаболиты) [90-92].

Каждый из перечисленных классов антипиренов характеризуется определёнными особенностями механизма снижения горючести. Эти особенности будут рассмотрены далее.

1.5.1 Механизм действия галогенсодержащих антипиренов

Механизм огнезащитного действия галогенсодержащих антипиренов изучен достаточно подробно [19, 78, 93]. Показано, что при термическом разложении такие соединения выделяют в газовую фазу галогенводороды (HCl, HBr) и радикалы Cl•, Br•. Образующиеся активные частицы вступают в реакцию с ключевыми радикалами пламени (H•, OH•), снижая их концентрацию и замедляя протекание радикально-цепных реакций газофазного окисления.

Механизм ингибирования пламени галогенсодержащими соединениями может быть представлен элементарными стадиями (формулы 1-4), где RX – это галогенсодержащий антипирен; X, X• – галоген и его радикал соответственно [93].



Галогенсодержащие антипирены действуют преимущественно в газовой фазе, ингибируя процессы горения. При этом образующиеся активные частицы не участвуют в формировании защитного коксового слоя в конденсированной фазе.

Несмотря на высокую эффективность антипиренов этого типа, в современном полимерном материаловедении предпринимаются попытки полного отказа от их использования. Это связано с тем, что при их термическом разложении образуются токсичные и коррозионно-активные продукты, представляющие повышенную опасность для окружающей среды и человека [94, 95].

1.5.2 Механизм действия гидроксидов металлов

Антипирены данного типа представляют собой наиболее широко применяемые минеральные безгалогеновые замедлители горения для термопластичных полимеров. Интерес к ним обусловлен сочетанием огнезащитных характеристик – низкой токсичностью, дымоподавляющим эффектом и барьерными свойствами.

В литературе имеется детальное описание этих соединений [18, 56, 78, 83, 96, 97]. Поведение гидроксидов металлов при нагревании представлено на рисунке 10.

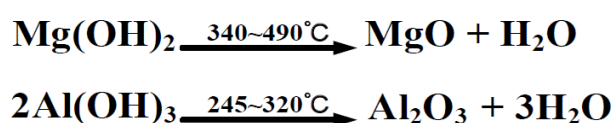


Рисунок 10 – Термическое разложение гидроксида магния и алюминия [56]

Основной механизм ингибирующего действия реализуется преимущественно в конденсированной фазе. При нагревании происходит эндотермическая реакция разложения, что приводит к снижению температуры в приповерхностном слое и уменьшению скорости газификации полимера. Выделяющийся при разложении водяной пар разбавляет горючие продукты пиролиза и снижает концентрацию кислорода вблизи фронта пламени, что нарушает устойчивость газофазного горения. Образующийся оксид металла способен формировать на поверхности пиролизующегося материала минеральный остаток, выполняющий функцию барьерного слоя, уменьшающего теплоперенос и выход топлива в газовую фазу. Отмечается, что эффективность барьера зависит от размера частиц антипирена и их распределения в полимерной матрице [98].

Из данных, приведённых на рисунке 10, видно, что основное различие между гидроксидами Mg и Al состоит в температурных интервалах их разложения. Поэтому традиционно Al(OH)_3 применяют в композициях с относительно низкими температурами переработки, тогда как для материалов, перерабатываемых при более высоких температурах, целесообразно использовать Mg(OH)_2 .

Согласно [99], даже значительное введение Al(OH)_3 (50-60 %) не приводит к заметному повышению КИ.

Так, для полиэтилена, содержащего 50 % $\text{Al}(\text{OH})_3$, КИ должен возрастать с 17,5 до 26, что было проверено в работе [24]. Зависимость кислородного индекса полимеров от содержания антипирена представлена на рисунке 11. Для полиэтилена КИ достигает 27 при концентрации $\text{Al}(\text{OH})_3$ 65 масс. %, что соответствует самозатухающему материалу. Из приведённых данных следует, что для достижения заметного огнезащитного эффекта необходимо высокое содержание антипирена в полимерной матрице. Это, в свою очередь, приводит к возникновению ряда проблем при использовании и переработке высоконаполненных материалов.

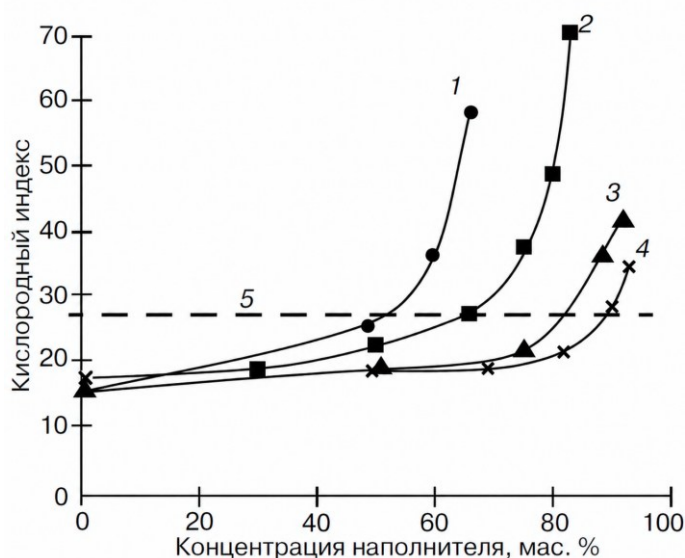


Рисунок 11 – Зависимость горючести (КИ) полиоксиметилена (1, 3) и полиэтилена (2, 4) от концентрации $\text{Al}(\text{OH})_3$ (1, 2) и Al_2O_3 (3, 4).

Прямая 5 соответствует «самозатухающему» материалу (КИ = 27)

Так, при значительном увеличении содержания дисперсного наполнителя — гидроксида металла наблюдается существенный рост вязкости расплава, что ухудшает реологические характеристики и, как следствие, затрудняет переработку методами экструзии и литья под давлением. В связи с этим требуется изменение рецептур композиций или введение дополнительных компонентов, позволяющих снизить негативное влияние наполнителя [100].

Установлено [101-104], что введение дисперсных наполнителей в полимерную матрицу приводит к заметному снижению физико-механических характеристик (удлинения при разрыве, ударной прочности и др.), что связано с дисперсностью частиц наполнителя и характером их распределения в полимерной матрице [105].

В работе [106] представлено исследование влияния содержания гидроксидов металлов на свойства композиции на основе СЭВА. Показано, что при увеличении содержания антипирена $\text{Al}(\text{OH})_3$ с 40 до 60 масс. % наблюдается снижение прочности с 10 до 6 МПа и относительного удлинения при разрыве с 750 до 104 %, при этом КИ возрастает незначительно с 30 до 35.

Снижение физико-механических характеристик также может быть связано со слабой адгезией на границе «наполнитель-матрица». В этой связи может потребоваться модификация поверхности наполнителя, что позволяет не только снизить ухудшение механических свойств, но и улучшить переработку [100, 107].

Для решения проблем, связанных с дисперсностью и распределением частиц, в [108] описан метод синтеза наночастиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ *in situ* непосредственно в полимерной матрице. В результате был получен материал с содержанием наночастиц менее 30 масс. %, характеризующийся низкой воспламеняемостью и высокими механическими характеристиками.

1.5.3 Механизм действия интумесцентных (вспучивающих) систем

Традиционно интумесцентные системы относятся к классу огнезащитных добавок, эффект которых реализуется на поверхности полимера при нагревании. В результате образуется вспученный защитный слой (пенококс), который экранирует полимер от теплового потока, препятствует диффузии кислорода к поверхности и ограничивает выход горючих продуктов из конденсированной фазы. Таким образом, основным механизмом их действия является образование барьерного слоя, что было показано в многочисленных работах [60, 109-113]. В настоящий момент ведутся активные исследования, направленные на совершенствование составов вспучивающихся композиций [114-118].

Согласно литературным данным, традиционный состав интумесцентной системы включает три основных компонента:

- 1) кислотообразующий компонент;
- 2) углеобразующий компонент (крахмал, пентаэритрит, меламин и др.);
- 3) газообразователь (мочевина, дициандиамид, меламин и др.).

Для получения вспенивающихся термопластичных композиций наиболее широко используется система на основе полифосфата аммония (ПФА), который выступает источником фосфорной и полифосфорной кислот, при этом частично является газообразователем, так как выделяет NH_3 и H_2O при разложении. Пентаэритрит используется в качестве источника углерода, а меламин как основной газообразующий агент, повышающий вспучивание и пористость пенококса.

В работе [112] приведены основные реакции, описывающие поведение системы ПФА-пентаэритрит-меламин при нагревании.

При температуре 260 °С начинается интенсивное разложение ПФА с образованием фосфорной кислоты, воды и аммиака (рисунок 12).

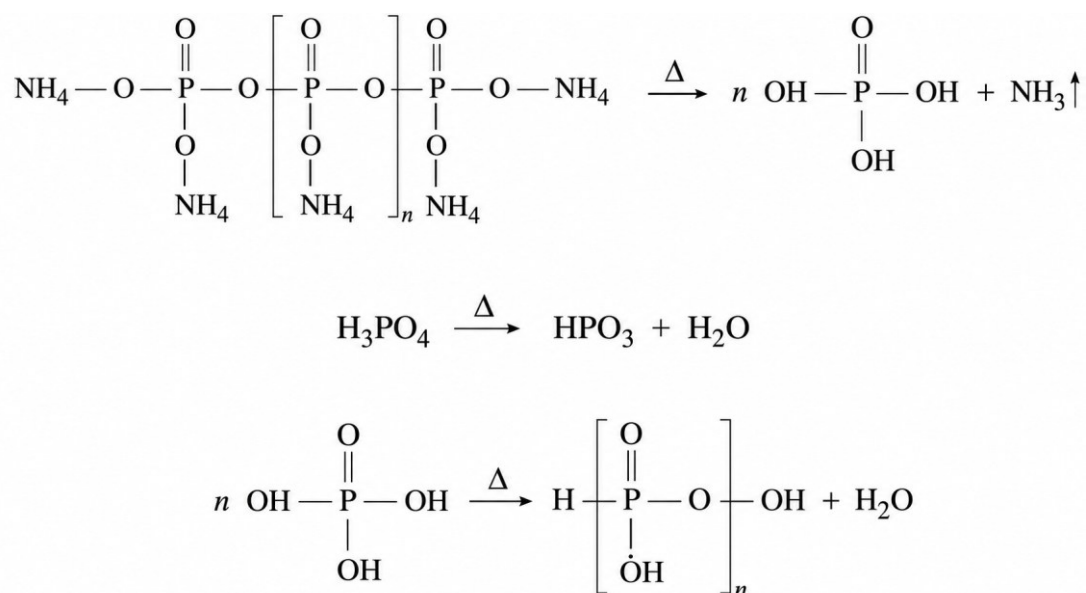


Рисунок 12 – Схема разложения ПФА

Затем образующаяся кислота отщепляет водород от молекулы пентаэритрита, и происходит этерификация в интервале температур 320-360 °С (рисунок 13).

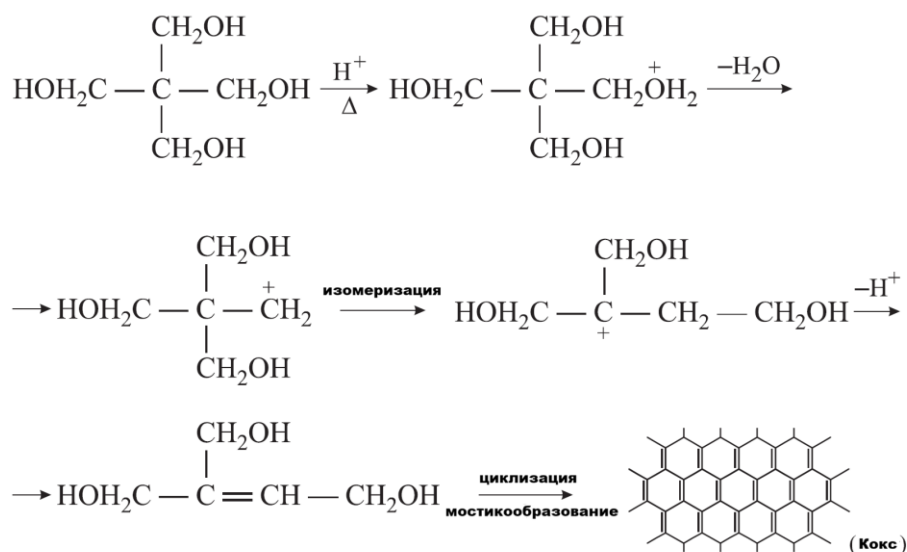


Рисунок 13 – Схема образования кокса из пентаэритрита

Разложение меламина происходит при 280-350 °С с образованием большого объёма негорючих газов (рисунок 14), которые способствуют формированию углеподобного вспененного слоя.



Рисунок 14 – Схема разложения меламина

В той же работе представлено поведение вспучивающейся системы ПФА-пентаэритрит в композициях с полипропиленом (ПП) и показано, что полимерная матрица практически не влияет на химические превращения, протекающие в огнезащитной фазе. При этом отмечено, что использование полиолефинов может способствовать повышению эффективности таких огнезащитных систем.

При изучении поведения аналогичных систем в композициях с СЭВА обнаружены ароматические структуры, образование которых связано с особенностями пиролиза СЭВА на начальной стадии.

Так как в начале пиролиза происходит отщепление уксусной кислоты и образование ненасыщенных фрагментов, благодаря чему вспучивающие системы меняют направление реакции в сторону конденсации ароматических структур.

В общем виде схема механизма действия вспучивающихся добавок на основе фосфора представлена на рисунке 15.

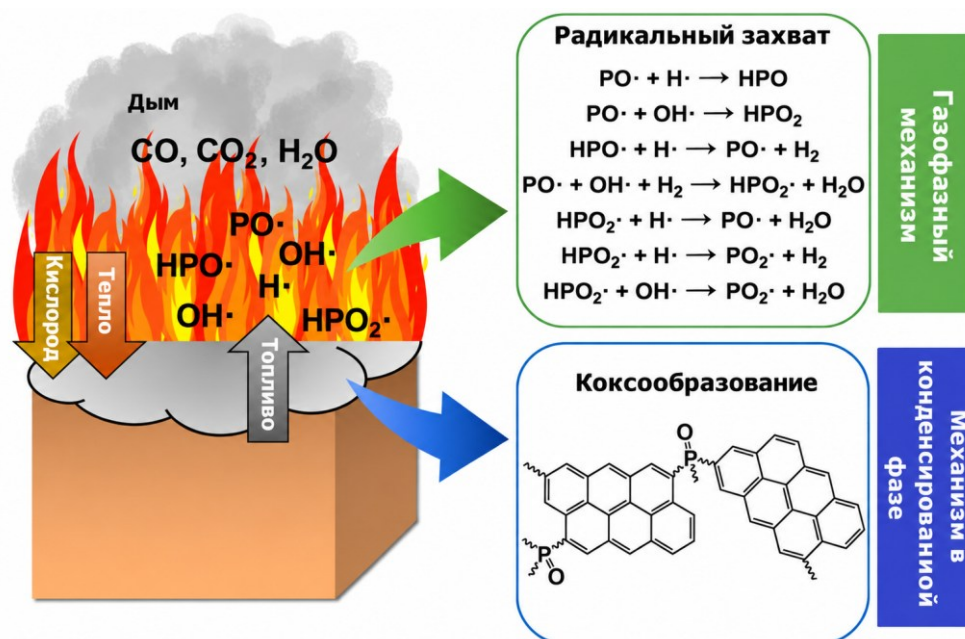


Рисунок 15 – Механизм действия фосфорных антипиренов [56]

Как и в случае с гидроксидами металлов, системы ПФА-пентаэритрит-меламин являются дисперсными наполнителями. В работе [119] проведены исследования термопластичного полимера полиамида-12 (ПА12), в который вводилась система ПФА-пентаэритрит в количестве 15-25 масс. %.

Установлено, что добавка приводит к снижению прочности и относительного удлинения при разрыве. На основании результатов конусной калориметрии и определения кислородного индекса показано повышение эффективности огнезащиты, при этом значение КИ достигло 32.

В литературе представлены исследования композиций ПФА-полимер. Так, в работе [112] показано, что образующаяся фосфорная кислота способна связывать воду из пиролизующегося полимера, тем самым превращая его в кокс.

Авторы предполагают, что нелетучая полифосфорная кислота ингибирует пиролиз полимера, обеспечивая формирование коксового и стеклоподобного защитного слоя. Кроме того, образующиеся в зоне пиролиза фосфины снижают концентрацию CO и CO₂ и способствуют коксообразованию.

В работе [120] исследовано влияние различных антипиренов, в том числе ПФА (20 масс. %), на термические свойства композиций на основе СЭВА. Авторы пришли к выводу, что использование низкомолекулярного полифосфата аммония ($n < 100$) снижает температуру начала разложения композиции на 155 °С по сравнению с исходным СЭВА, тогда как высокомолекулярная форма, напротив, приводит к повышению на 13 °С. При этом наблюдается снижение скорости потери массы, однако авторы отмечают, что в случае высокомолекулярного ПФА наличие кислотных центров оказывает каталитическое действие на разложение СЭВА, тем самым повышая скорость. Остаток при 900 °С составил 3,8 % для низкомолекулярного ПФА и 10,9 % для его высокомолекулярной формы.

Исследования также проводились для сшитых композитов ПЭ/СЭВА с добавлением ПФА в количестве 25 масс. % [121]. Авторам удалось путем подбора соотношения ПЭ/СЭВА снизить критическое ухудшение механических характеристик, а кислородный индекс составил 29. Небольшое увеличение КИ до 32 было достигнуто при дополнительном введении борной кислоты.

Тенденция изменения кислородного индекса и механических свойств на примере системы ПЭ с интумесцентной добавкой на основе ПФА продемонстрирована на рисунке 16.

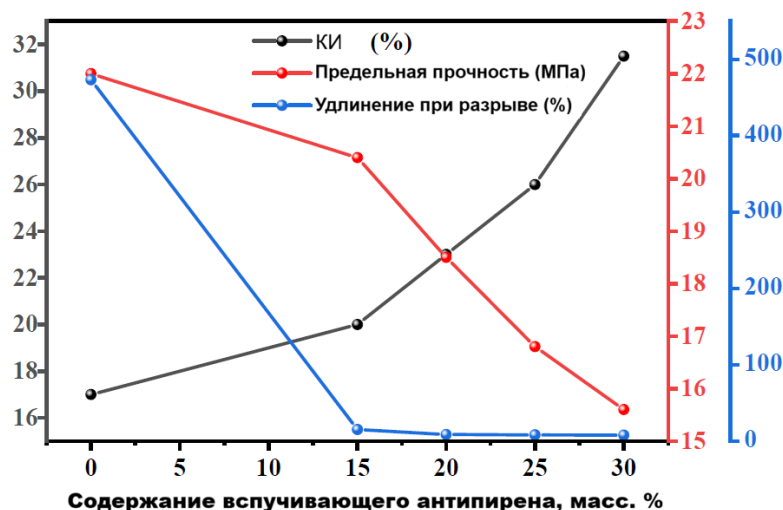


Рисунок 16 – Сравнение предельной прочности/удлинения при разрыве и КИ [56]

Следует отметить, что эффективность вспучивающихся систем в значительной степени зависит от природы полимерной матрицы (ПЭ, ПП, ПС) [60]. Установлено, что различия в огнезащитном действии обусловлены прежде всего особенностями формирования структуры пенококса, определяемой реологическими характеристиками расплава и скоростью деструкции композиции.

1.5.4 Иные подходы снижения горючести полимеров

В разделе 1.5 рассмотрены основные типы антипиреновых добавок, применяемых в настоящее время для снижения пожарной опасности полимерных материалов, и показан механизм их действия.

Современное направление исследований в области получения полимерных композиций пониженной горючести связано с поиском синергизма различных антипиренов [56, 107, 121-129]. Это позволяет совмещать механизмы действия и формировать более эффективные огнезащитные системы. Это позволяет снизить содержание антипиренов и сохранить высокие огнезащитные свойства без значительного ухудшения механических характеристик и перерабатываемости.

Другим направлением исследования горючести материалов на основе полимеров являются композиционные материалы (КМ) [130]. В этом случае изучается влияние на процесс как неорганических [131, 132], так и органических волокон [133, 134].

Так, исследуется влияние типа связующего в стекловолокнистых композитах на время воспламенения (рисунок 17) и изменение кислородного индекса (рисунок 18). Указанные параметры являются лишь небольшой частью характеристик, изучаемых при разработке полимерных композиционных материалов пониженной горючести и необходимых для прогнозирования поведения таких материалов в реальных условиях пожара.

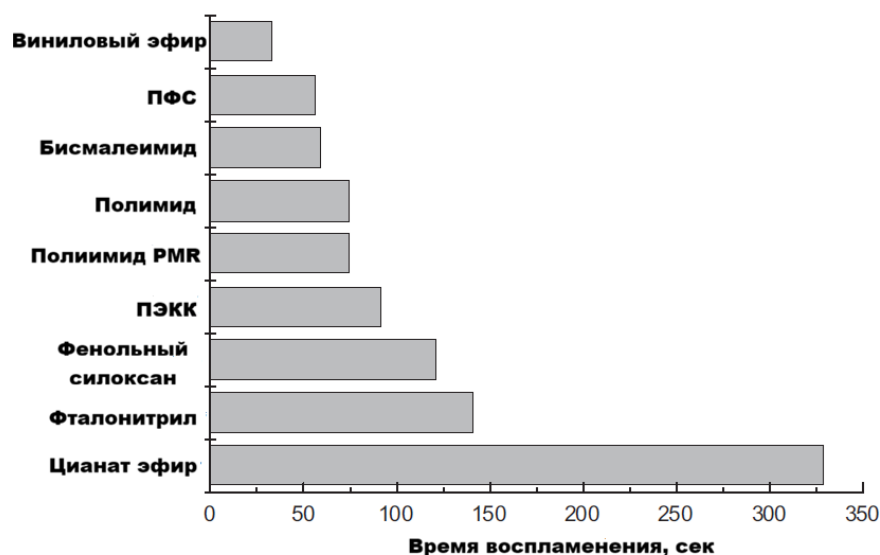


Рисунок 17 – Зависимость времени воспламенения от типа связующего [131]

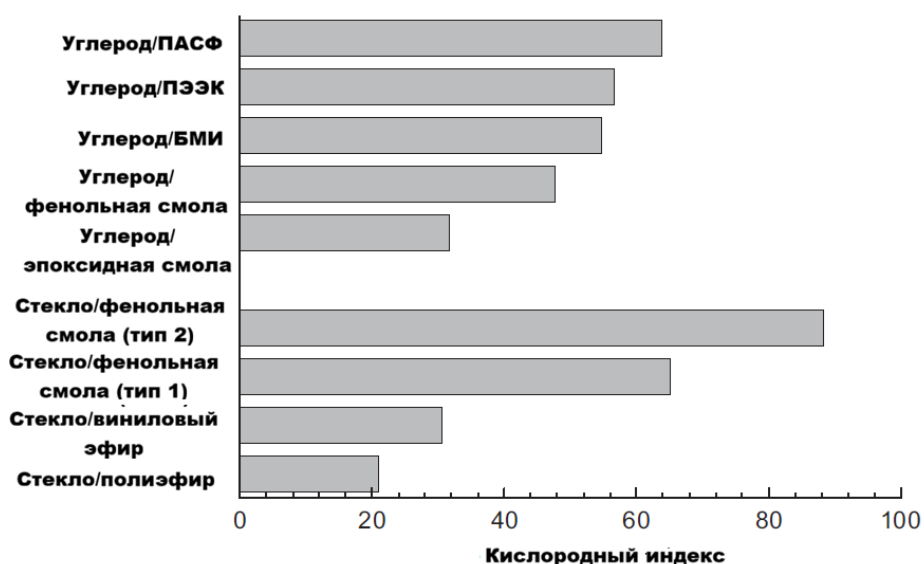


Рисунок 18 – Влияние вида волокна и связующего на кислородный индекс композита [131]

Перспективным методом в области снижения горючести полимеров является использование микрокапсулированных антипиренов [19, 24, 56, 135-137].

В работе [135] исследованы различные микрокапсулированные антипирены, которые были разделены на две группы: с низкой (CCl_4 и фреоны) и высокой температурой плавления (трихлорэтилфосфат ТСЕР и трис (2,3-дибромпропил) фосфат TDBPP). При этом использовались поливинилспиртовые, полимочевиновые и желатиновые оболочки микрокапсул.

Представлена зависимость кислородного индекса от содержания микрокапсулированных антипиренов в отвержденной эпоксидной смоле (рисунок 19).

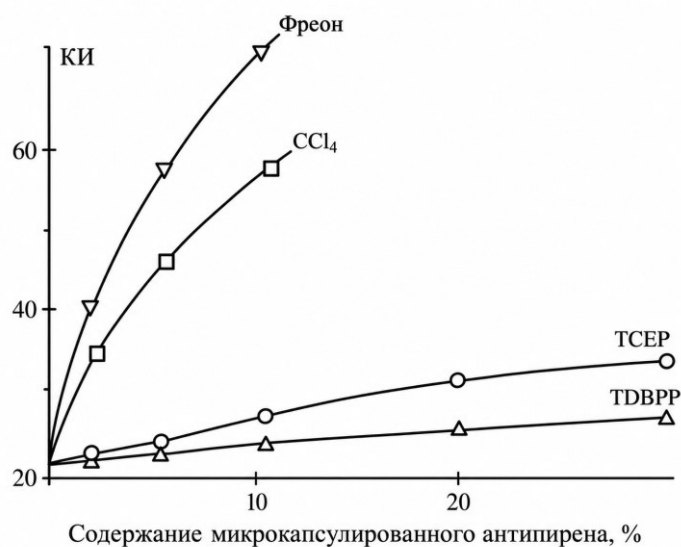


Рисунок 19 – Влияние микрокапсулированного антипирена на кислородный индекс (КИ)

Из рисунка 19 видно, что микрокапсулированные антипирены с низкой температурой плавления наиболее эффективны по сравнению со второй группой, где температура плавления выше.

Их механизм действия заключается в том, что при нагревании твердого полимера микрокапсулы взрываются до начала деструкции полимера. В результате образующиеся твердые частицы полимера вылетают из зоны пламени без образования летучих газов, тогда как высвобождающийся антипирен (например, CCl_4) попадает в зону пламени и гасит его. При этом эффективность такого механизма зависит от размера микрокапсул.

В работах [136, 137] показано, что использование микрокапсулированного полифосфата аммония приводит к повышению кислородного индекса и улучшению адгезионного взаимодействия компонентов, стабилизируя механические и термические свойства. Кроме того, микрокапсулы ПФА обладают гидрофобностью, что способствует технологичности их применения.

1.5.5 Вывод по разделу 1.5

На основании литературных данных, рассмотренных в разделе 1.5, можно сделать вывод, что снижение горючести полимеров достигается за счёт целенаправленного воздействия на основные элементы процесса горения: тепловой баланс, скорость газификации, радикально-цепные реакции в газовой фазе и формирование защитного слоя в конденсированной фазе. В зависимости от химической природы и способа введения антипиренов реализуются различные механизмы их действия, которые определяют как огнезащитную эффективность, так и влияние на эксплуатационные свойства композиции.

Показано, что галогенсодержащие антипирены обеспечивают высокую огнезащитную эффективность преимущественно в газовой фазе, ингибируя радикально-цепные процессы окисления продуктов пиролиза, что приводит к снижению интенсивности пламени. Однако их применение ограничено ввиду образования токсичных и коррозионно-активных продуктов при термодеструкции, вследствие чего возникают экологические проблемы.

Снижение горючести при использовании гидроксидов металлов происходит преимущественно в конденсированной фазе за счёт эндотермического разложения, сопровождающегося выделением воды, которая разбавляет газовую фазу, в результате чего нарушается устойчивость пламени. Кроме того, образование барьерного слоя из оксидов также влияет на тепловой баланс. При этом основным недостатком данного типа антипиренов является тот факт, что для выраженного эффекта требуется высокая степень наполнения, приводящая к ухудшению реологических свойств расплава, увеличению жёсткости и снижению предельных деформационных свойств.

В этой связи необходимо учитывать степень диспергирования гетерогенных частиц в полимерной матрице и совместимость компонентов.

Установлено, что интумесцентные системы являются одними из наиболее перспективных безгалогенных добавок для термопластичных полимеров, поскольку обеспечивают снижение горючести за счёт образования вспученного теплоизолирующего слоя (пенококса), который уменьшает теплоперенос к полимеру и ограничивает выход летучих продуктов. Эффективность интумесцентных составов определяется не только химическим составом компонентов, но и целостностью и барьерными свойствами сформированного пенококса, которые зависят от рецептуры и условий переработки.

Отдельно стоит отметить применение микрокапсулированных антипиренов, способствующих повышению огнестойкости и технологичности процесса. Такие добавки способствуют равномерному распределению в матрице, снижению миграции (выпотевания) и чувствительности к влаге. При этом наблюдается снижение их негативного влияния на механические свойства и переработку материалов.

Таким образом, снижение горючести полимеров можно достичь путем подбора ингибирующих систем, которые обеспечивают получение требуемых технологических и эксплуатационных свойств за счет проявления синергетического эффекта между компонентами, позволяющего одновременно реализовывать несколько механизмов ингибирования или усиливать один из них.

1.6 Неорганические полимеры

В полимерном материаловедении практически отсутствуют полностью негорючие материалы и, как правило, их подразделяют на более и менее горючие. Введение антипиренов не приводит к достижению полного отсутствия горючести, а лишь снижает воспламеняемость, скорость тепловыделения и изменяет механизм термической деструкции.

В работе [135] наряду с увеличением выхода кокса и введением микрокапсулированных антипиренов рассматривается наиболее радикальный способ, заключающийся в переходе к неорганическим полимерам.

Неорганические полимеры представляют собой класс высокомолекулярных соединений, основная цепь которых построена из неорганических элементов [138]. В данном разделе рассматриваются преимущественно соединения без органических заместителей, а также гомоэлементные цепные и сетчатые структуры, включающие аллотропные формы углерода. Так, основная цепь может содержать связи S-S, P-P, Si-O, P-O, B-O, P-N, B-N, P-S и другими [140-144]. Одним из ключевых факторов, позволяющих отнести неорганические соединения к полимерам, является повторение химически связанных структурных единиц в макромолекуле [145-147].

По элементному составу основной цепи неорганические полимеры принято разделять на гомоцепные (моноэлементные) и гетероцепные макромолекулы [6, 148-150]. В первом случае цепь построена из атомов одного химического элемента, во втором – двух или более элементов.

1.6.1 Гомоцепные (моноэлементные) полимеры

Элементы образующие гомоцепные полимеры представлены на рисунке 20.

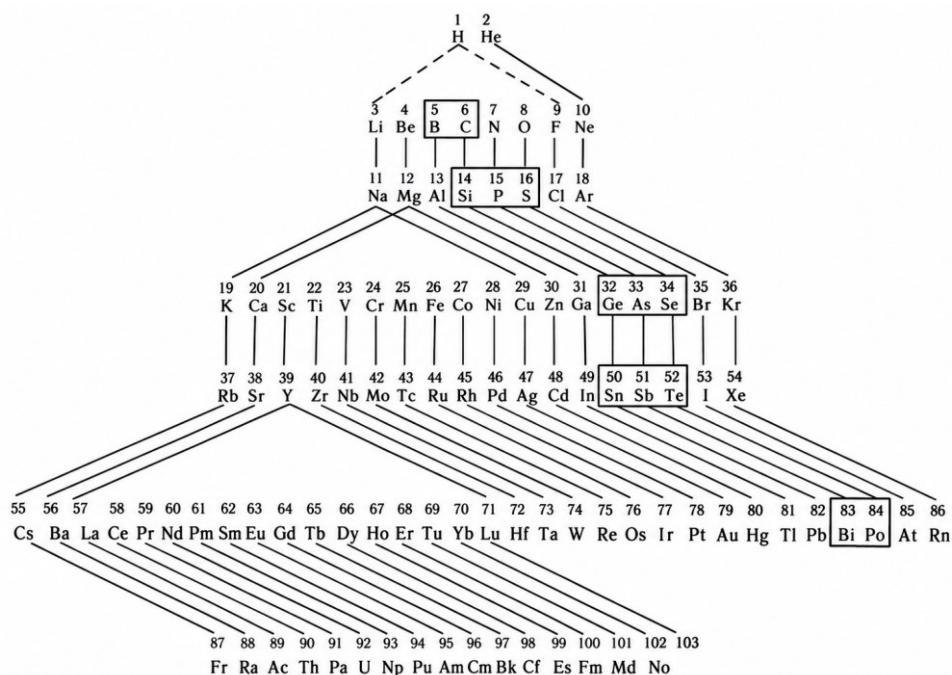


Рисунок 20 – Элементы способные к образованию гомоцепных полимеров [148]

В работе [148] показано, что наиболее склонными к образованию гомоцепных полимеров являются бор, углерод, кремний, фосфор, сера, германий, мышьяк, селен, сурьма, висмут и теллур. Это связано с зависимостью прочности гомоцепной неорганической макромолекулы от прочности связей атомов друг с другом. Установлено, что для образования стабильных соединений энергия связи должна быть выше 37 ккал/моль.

Так, в этой же работе показано, что наиболее прочными связями являются С-С связи, энергия которых составляет 80 ккал/моль, что объясняет образование длинных цепей карбоцепных полимеров. Значения энергии связи представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Энергия связей в гомоцепных полимерах [148]

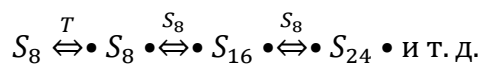
Связь	Энергия связи, ккал/моль	Связь	Энергия связи, ккал/моль	Связь	Энергия связи, ккал/моль
C-C	80,0	Te-Te	49,0	As-As	39,0
S-S	63,0	Si-Si	45,0	N-N	37,0
P-P	53,0	Sb-Sb	42,0	O-O	34,0
Se-Se	50,0	Ge-Ge	39,2		

Потенциальный интерес представляют моноэлементные макромолекулы углерода, точнее его форм – алмаза и графита [139, 148, 149, 151], серы [148, 151, 152] и фосфора [151, 153]. Азотосодержащий полимер – полиазен $(N_2)_n$ изучен в [154].

В настоящий момент большой интерес вызывает получение стабильной пластической серы S_n , детальный механизм образования которой описан в [148, 151].

Ромбическая сера S_8 характеризуется циклическим строением. При нагревании в расплавленном состоянии происходит превращение циклических молекул в линейные, что сопровождается повышением вязкости расплава и, как следствие, степени полимеризации (рисунок 21).

Процесс полимеризации инициируется образующимися бирадикалами, что было подтверждено методом ЭПР, при частичном разрыве циклов по следующей схеме [151]:



При этом процесс характеризуется обратимыми переходами в расплаве циклы-цепи, обусловленными полимеризационно-деполимеризационным равновесием.

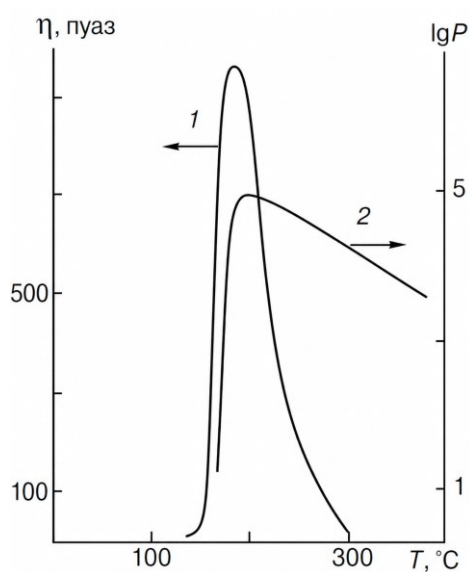


Рисунок 21 – Зависимость вязкости расплава серы (1) и степени полимеризации (2) от температуры [151]

Из рисунка 21 видно, что вязкость (кривая 1) возрастает при увеличении температуры и достигает максимума в области 180-200 °C, при дальнейшем нагревании вязкость снижается в результате деполимеризации, что подтверждается изменением степени полимеризации (кривая 2).

Образование пластической серы происходит в результате быстрого охлаждения расплава. Механизм образования полимерной серы представлен на рисунке 22.

Однако следует отметить, что образующийся полимер не является стабильным, так как деполимеризуется, особенно под действием света, и превращается в низкомолекулярное соединение. Поэтому ведётся активный поиск возможности стабилизации полимерной серы [152].

В результате гомоатомные связи в неорганических полимерах обладают меньшей термодинамической стабильностью по сравнению с С-С связью, что проявляется в их повышенной чувствительности к кислороду, влаге и свету. Так, для серы наиболее устойчивой формой является циклическая структура, тогда как образование длинных цепей ограничено их меньшей стабильностью, что характерно и для других моноэлементных неорганических полимеров.

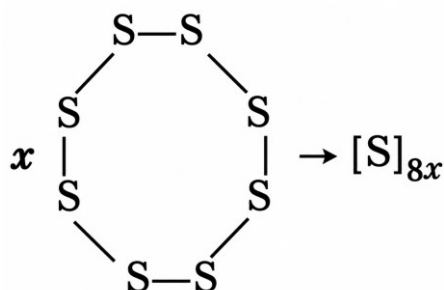


Рисунок 22 – Радикально-цепной механизм полимеризации серы [148]

При рассмотрении гомоцепных (моноэлементных) неорганических полимеров существенное значение имеет строение цепи, определяющее физико-химические свойства полимера. В работах [139, 148, 150] представлена классификация по строению цепи:

1) Линейная (одномерная, 1D) цепь, характерная для карбина, полимерной серы (S_n), теллура, селена. Вид молекулы карбина представлен на рисунке 23.

2) Плоскосетчатая или планарная (двумерная, 2D) цепь характерна для графита, чёрного фосфора (P_n), полимеров мышьяка, сурьмы и висмута. Вид молекулы графита представлен на рисунке 24.

3) Объёмносетчатая (трёхмерная, 3D) цепь характерна для алмаза, полимеров бора, кремния и германия. Вид молекулы алмаза представлен на рисунке 25.

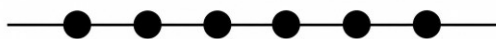


Рисунок 23 – Структура линейной (1D) макромолекулы карбина

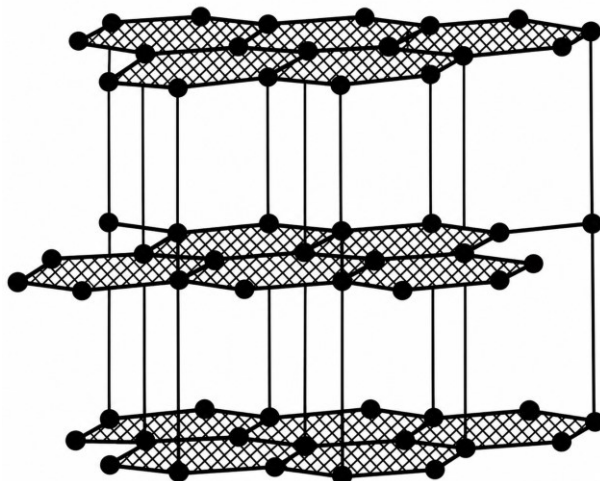


Рисунок 24 – Планарная (2D) решетка графита

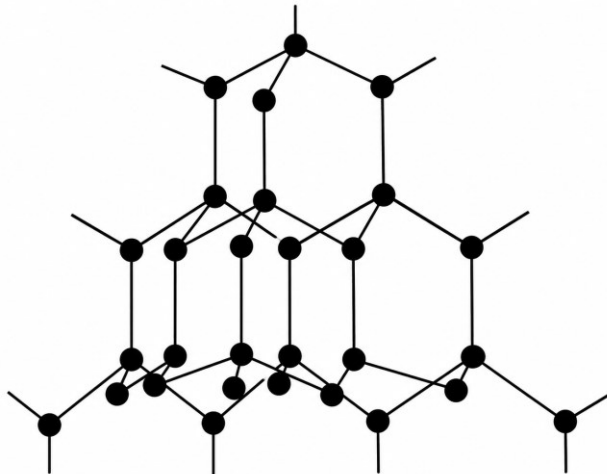


Рисунок 25 – Трехмерная (3D) структура алмаза

Ряд важных исследований моноэлементных неорганических полимеров проведён в работах А. Ю. Шаулова [139, 155], где получены зависимости теплофизических и механических свойств полимеров различных элементов от энергии и длины связей в молекуле, а также предложены подходы к оценке их свойств.

1.6.2 Гетероцепные полимеры

Неорганических полимеров с гетероцепными макромолекулами значительно больше по числу в сравнении с гомоцепными полимерами, что показано на рисунке 26. Это связано с тем, что энергия связей в полимерах такого типа значительно выше, чем у гомоцепных (таблица 3).

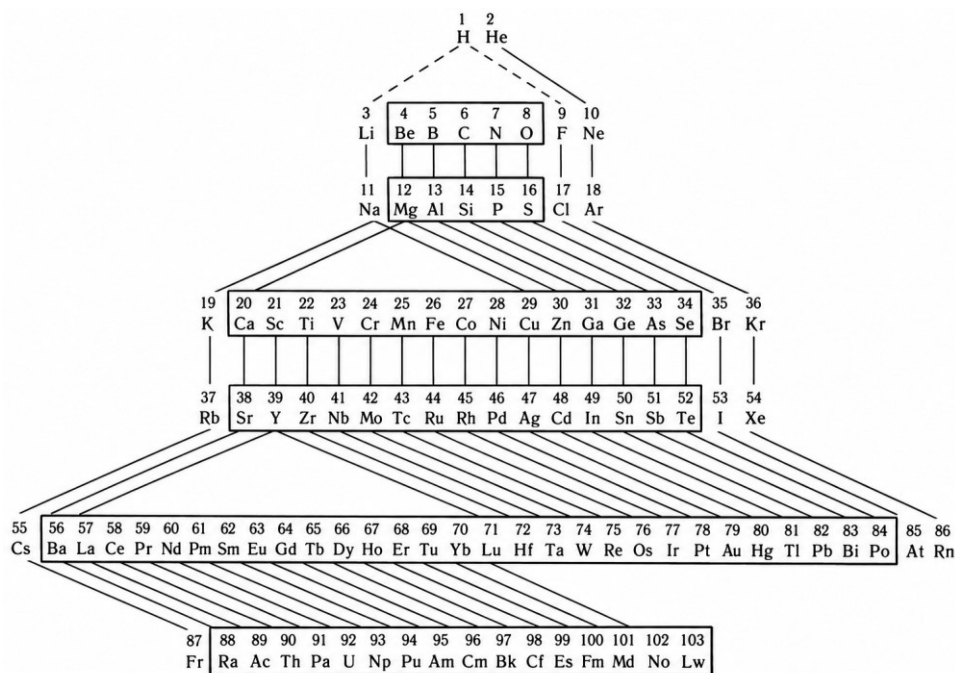


Рисунок 26 – Элементы способные к образованию гетероцепных полимеров [148]

Таблица 3 – Энергия связей в гетероцепных полимерах [148]

Связь	Энергия связи, ккал/моль	Связь	Энергия связи, ккал/моль	Связь	Энергия связи, ккал/моль
B-O	119,3	C-O	79,0	Si-S	60,9
B-N	104,3	C-N	66,0	C-Si	57,6
C-B	100,0	As-O	64,5	C-As	54,6
Si-O	89,3	Al-C	61,6	N-O	37,0
P ^{III} -O	81,7	C-S	61,5		

Поэтому гетероцепные полимеры образуют более термодинамически стабильные соединения с высокой прочностью и твёрдостью, а также высокими температурами плавления.

Наибольший интерес с точки зрения практического применения представляют неорганические полиоксиды. Отмечается [139, 148, 151], что неорганические полиоксиды имеют широкое распространение. Так, состав земной коры на 80 % состоит из полимерных оксидов кремния, алюминия, титана, различных глин и т. д., что обеспечивает доступную ресурсную базу для получения материалов на их основе.

При этом неорганические полиоксиды обладают большим разнообразием пространственных структур, а также стойкостью к окислению и ионизирующему излучению. Стойкость к окислению объясняется тем, что полиоксиды представляют собой окисленную форму элементов. Кроме того, они не образуют летучих продуктов, поддерживающих процесс горения, и экологически более безопасны для окружающей среды по сравнению с органическими полимерами. С точки зрения полимерного материаловедения основным преимуществом неорганических полиоксидов является тот факт, что, как правило, они не склонны к горению. Именно это определяет их перспективность для получения негорючих полимерных материалов.

Известно, что температура плавления линейных полимеров определяется совокупностью факторов, включающих в себя энергию межмолекулярных взаимодействий и жесткость макромолекулярной цепи, что в значительной мере оказывает влияние на их тепло- и термостойкость [156]. Так, неорганические гетероцепные полимеры характеризуются высокими температурами плавления (выше 1000 °C), что не позволяет использовать при их переработке традиционные методы, применяемые для пластмасс (экструзия, литьё под давлением). При этом ввиду высокой жесткости цепи неорганические полимеры в отличие от органических полимеров практически не обладают упругими свойствами и характеризуются хрупким разрушением. Эти недостатки в настоящее время значительно снижают область их применения, однако они могут быть устранены путём добавления к неорганическим полимерам органических соединений с более подвижными молекулами.

Так, в работах [139, 156, 157] представлена зависимость температуры стеклования (T_g) оксида бора от содержания модификатора (рисунок 27). Как видно из рисунка, добавление капролактама приводит к снижению температуры стеклования при его содержании менее 5 мол. %. Аналогичная зависимость установлена в работе [158], где полиэтиленполиамин (ПЭПА) выступает в качестве пластификатора полифосфата аммония (ПФА), для которого температура размягчения составляет 400 °С, а добавление ПЭПА в количестве 20 масс. % приводит к значительному снижению температуры до 44,9 °С.

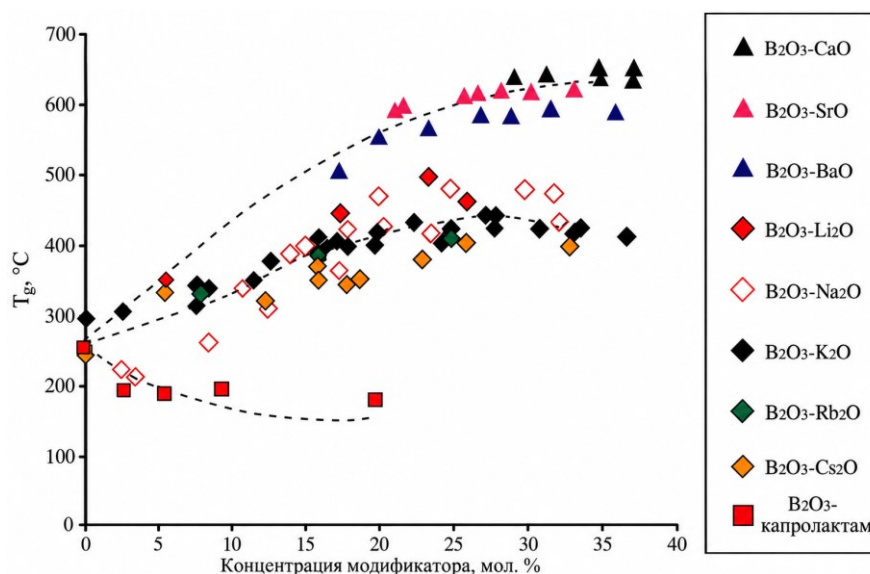


Рисунок 27 – Зависимость температуры стеклования оксида бора от концентрации модификатора

Представленные данные позволяют сделать вывод о возможности получения смесей неорганических и органических полимеров методами экструзионного смешения и литья под давлением. Для этого необходимо, чтобы температуры размягчения и текучести таких полимеров были близки.

Так, в работах А. Ю. Шаулова [139, 156, 159] был проведен поиск неорганических полиоксидов, обладающих температурой перехода в расплав близкой к температурам органических полимеров. Получена зависимость температуры плавления ($T_{пл}$) от энергии химической связи элементов (рисунок 28), из которой видно, что наиболее перспективными для получения смесей с органическими полимерами являются полиоксиды фосфора и бора.

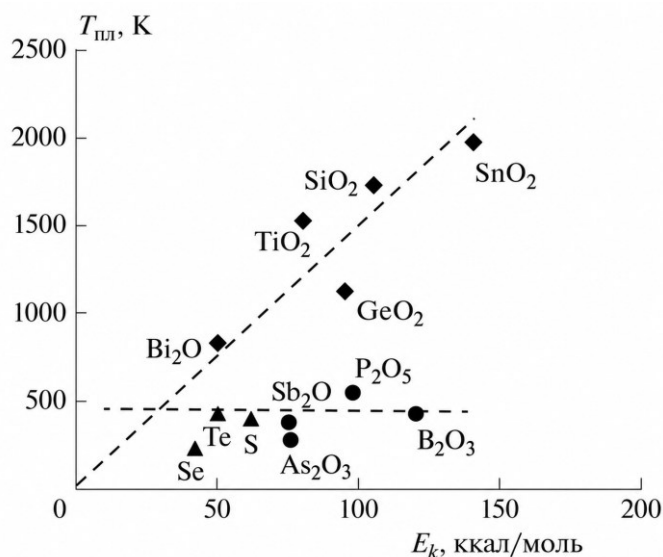


Рисунок 28 – Корреляция температуры плавления неорганических полимеров с энергией химической связи [159]

Синтез, строение и свойства полиоксида бора подробно описаны в работах [139, 159, 160]. В качестве «мономера» используется ортоборная кислота ($B(OH)_3$) планарной структуры с химически активными гидроксильными группами. При её нагревании происходит реакция поликонденсации с выделением воды и образованием β -формы метаборной кислоты, представляющей собой линейный олигомер Захариасена в виде шестичленных колец, соединенных между собой кислородными мостиками и содержащих на каждом звене гидроксильную группу [139, 159]. При глубоком протекании процесса поликонденсации конечным продуктом является полиоксид бора $(BO_{1,5})_n$ – борный ангидрид, который, как предполагается, обладает планарной структурой макроциклов бороксольных колец, представленных на рисунке 29. Принято считать, что гетероцепные полимеры со связью В-О, склонны к образованию именно циклических структур [161].

Установлено [160], что процесс поликонденсации напрямую коррелирует с количеством выделяющейся при нагревании воды. Общая схема протекания реакции поликонденсации борной кислоты с образованием полиоксида бора представлена на рисунке 30 [139, 159].

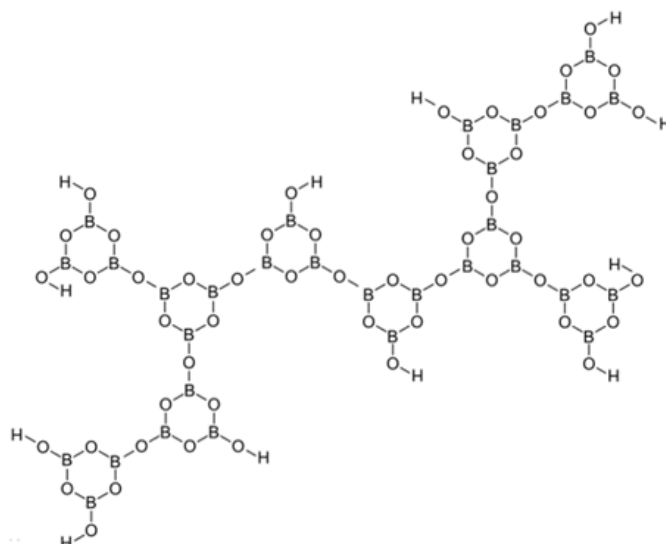


Рисунок 29 – Макроциклы боркислотных колец полиоксида бора

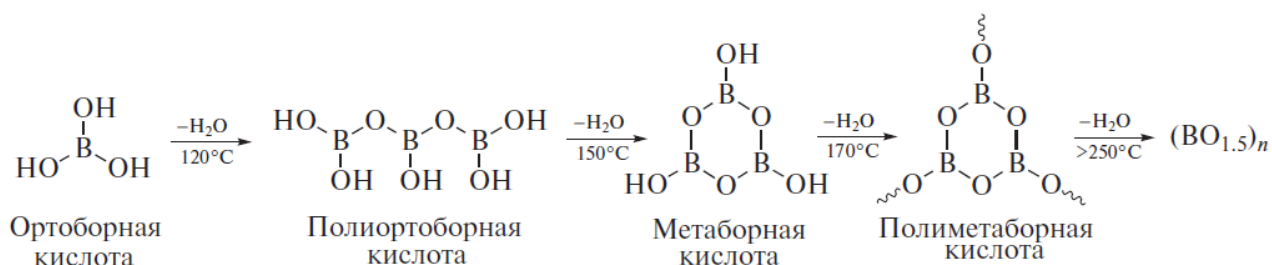


Рисунок 30 – Схема образования полиоксида бора

Доказательством образования полимерных оксидов бора при поликонденсации являются спектры ЯМР [162], где был обнаружен композиционный спектр B^{11} , состоящий из перекрывающихся линий в области химического сдвига от -10 до -35 м.д., что соответствует олигомерным и полимерным продуктам из фрагментов BO_3 .

Кроме того, обнаружено значительное влияние условий синтеза (температура, время) на молекулярную массу полиоксида [139, 159]. Так, увеличение температуры синтеза с 220 до 300 °С приводит к повышению температуры размягчения с 130 до 240 °С и температуры текучести с 175 до 320 °С. При этом оптимальной температурой синтеза для получения полиоксида бора с температурами переходов, близкими к температурам органических полимеров является 220 °С.

Время синтеза представляет собой важный фактор, влияющий на степень превращения борной кислоты в полимерный оксид бора. Исследование зависимости (рисунок 31) изменения температур размягчения и текучести от времени синтеза при температуре 220 °С показало, что оптимальное время составляет 3 ч [139, 159].

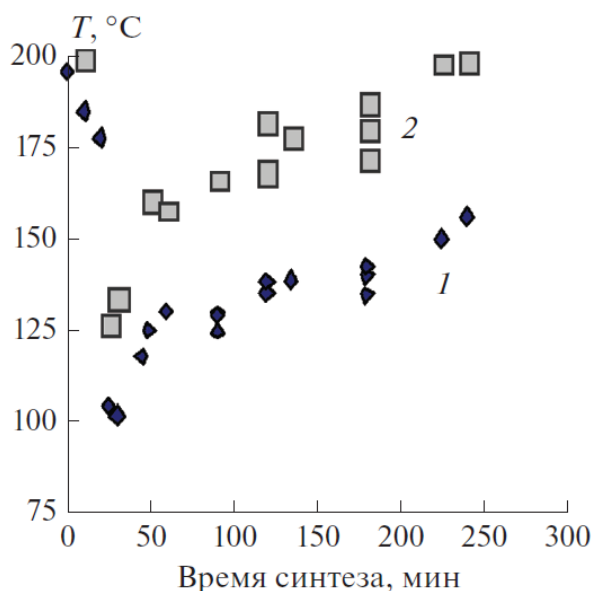


Рисунок 31 – Зависимость температур размягчения (1) и текучести (2) от времени синтеза при $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$

Ещё одним перспективным неорганическим полимером гетероцепного строения является полифосфат аммония (ПФА). В разделе 1.5.3 показано, что традиционно ПФА используется в качестве антипирена в интумесцентных системах, который вводят в полимерную матрицу на стадии получения изделий методом экструзии в виде дисперсного наполнителя.

Исследование полимерной природы полифосфата аммония представлено в ранних работах, где приводится описание его длиноцепных форм [163]. Так, ПФА представляет собой соль неорганической кислоты и аммиака. В зависимости от условий синтеза и степени конденсации различают несколько его форм [163-166]. Наиболее известными и применяемыми для полимеров являются формы I и II.

Форма I характеризуется низкой степенью полимеризации ($n < 100$) и линейной структурой (рисунок 32).

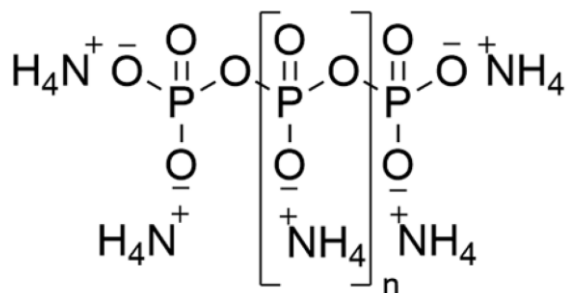


Рисунок 32 – Линейная структура ПФА в форме 1 [166]

Для формы II характерна более высокая степень полимеризации ($n > 1000$) и разветвленность макромолекулы (рисунок 33).

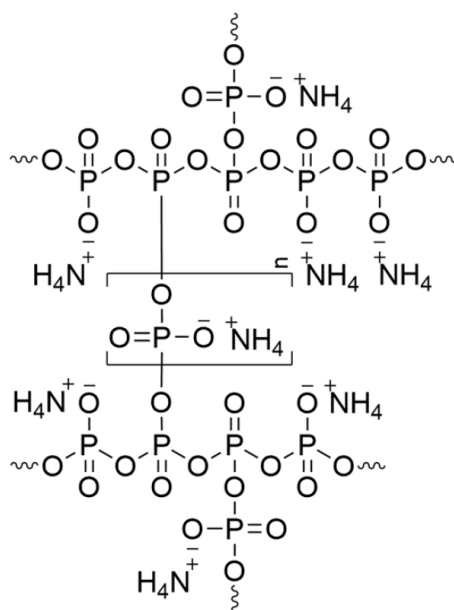
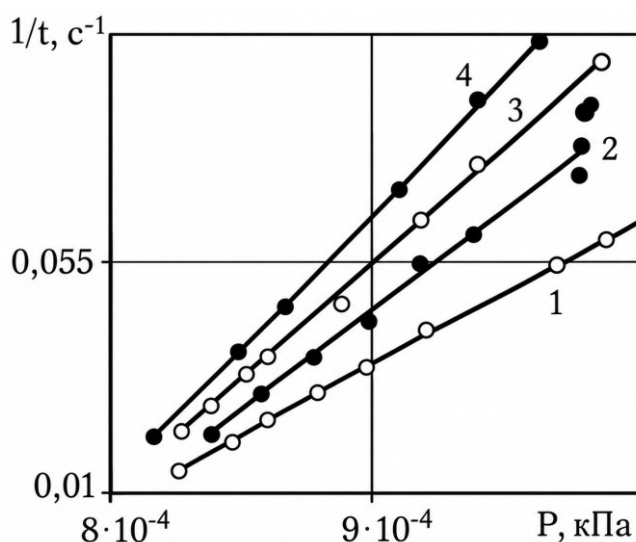


Рисунок 33 – Разветвленная структура ПФА в форме 2 [166]

Структурные особенности ПФА влияют на физико-химические свойства той или иной формы. Так, низкомолекулярная форма I обладает низкой устойчивостью к гидролизу и термостабильностью, в то время как форма II практически нерастворима, и разложение наступает при более высоких температурах.

Важным результатом, представленным в [164], является демонстрация пластического течения плава полифосфата аммония при низких температурах.

При исследовании зависимости вязкости от давления при различных температурах было установлено, что при малых давлениях течение не происходит, однако при избыточном давлении начинается медленное пластическое течение. Полученная зависимость представлена на рисунке 34.



При этом гетероцепные полимеры являются значительно более распространенными вследствие более высокой термодинамической устойчивости по сравнению с гомоцепными. Особое место занимают неорганические полиоксиды, в которых атомы кислорода образуют мостиковые связи, формируя непрерывные трехмерные сетки.

Свойства неорганических полимеров в значительной степени определяются строением макромолекул, степенью полимеризации и характером межатомных взаимодействий.

По сравнению с углеводородными полимерами неорганические полимеры обладают высокой тепло- и термостойкостью, устойчивостью к окислительному и радиационному воздействию, химически инертны к воздействию окружающей среды и практически не поддерживают горение.

Установлено существование неорганических полиоксидов с термопластичными свойствами и температурами размягчения и текучести, близкими к соответствующим значениям органических полимеров, что открывает возможности для получения смесей полимеров различной природы через расплавы методом экструзионного смешения.

Таким образом, приведённые данные показывают, что использование неорганических полимеров, обладающих различной структурой, представляет собой важное направление работ в материаловедении и создании новых полимерных материалов с заданными свойствами.

1.7 Гибридные полимерные материалы

Перспективным классом материалов являются гибридные полимерные материалы, в которых органические и неорганические соединения связаны на молекулярном или нанометровом уровне. По определению ИЮПАК, гибридами являются материалы, состоящие из смеси неорганических и органических компонентов, взаимопроникающих на масштабах менее 1 мкм [167].

Такие материалы сочетают гибкость и технологичность органических полимеров с оптическими и электрическими характеристиками, а также негорючестью неорганических компонентов, что приводит к синергетическому эффекту и получению материалов с новыми функциональными свойствами [139, 159, 168, 169].

В зависимости от способа получения принято [168] разделять гибриды на две группы: 1) материалы, полученные модификацией неорганических материалов органическими молекулами (органонеорганические гибриды); 2) материалы, полученные модификацией органических матриц неорганическими компонентами (неорганогорганические гибриды). Причём, для создания негорючих полимеров наиболее перспективны органонеорганические гибриды.

Одной из наиболее важных характеристик гибридного материала является тип межфазного взаимодействия. В литературе [167, 170, 171] принята следующая классификация:

- 1) Класс I – компоненты взаимодействуют посредством слабых сил (водородные связи, ван-дер-ваальсово взаимодействие, электростатические силы);
- 2) Класс II – органическая и неорганическая составляющие связаны сильными взаимодействиями (ковалентными или ионно-ковалентными связями).

Такая классификация отражает фундаментальное различие в структуре, влияющее на свойства материалов.

Методы синтеза полимерных гибридов и их химический состав достаточно разнообразны. Так, широко применяются самосборка, послойная сборка, полимеризация *in situ*, гидротермальный синтез и темплатный синтез. При этом наибольшее распространение получил золь-гель-метод [170-173], который позволяет при значительно более низких температурах получать однородную структуру благодаря контролируемому распределению частиц, а также регулировать пористость. Таким образом, возможно получение плёнок, покрытий, наноструктурированных материалов, стекол, керамики и т. д.

Особенность полимерных гибридных материалов заключается в том, что их свойства формируются не просто суммированием характеристик входящих в их состав компонентов, а взаимным усилением, связанным с совместимостью органического и неорганического компонентов. Так, органическая полимерная матрица обеспечивает механическую прочность и ударную вязкость, гибкость и технологичность, а неорганический компонент придаёт специфические свойства и функциональность. Благодаря такому сочетанию гибридные материалы демонстрируют свойства, которые отсутствуют у традиционных композитов, что способствует их широкому технологическому применению, в частности, при получении мембран, катализаторов и покрытий. Наибольший интерес представляет получение сенсоров, электронных устройств и солнечных элементов [174-176], а также создание материалов медицинского назначения и доставки лекарств [177, 178].

Перспективным направлением современного материаловедения является исследование и разработка биомиметических (природоподобных) гибридных материалов, имитирующих структуру природных композитов.

Это связано с тем, что биологические материалы, такие как кость, древесина, раковины моллюсков и др., представляют собой иерархически организованные композиции органических и неорганических компонентов.

Так, в [179] показано, что перламутр, который является внутренней оболочкой раковин моллюсков, состоит из пластин карбоната кальция (CaCO_3) на 95 об. % и органической матрицы (белков) на 5 об. % и обладает повышенной (на три порядка) ударной вязкостью по сравнению с монолитным арагонитом. Поэтому исследования в области получения биомиметических гибридных материалов [180], включая системы на основе природных компонентов [181], представляют особый интерес.

В работе [182] изучено взаимодействие неорганического полимера – полифосфата аммония (ПФА) с полиэтиленполиамином (ПЭПА). Показано, что при добавлении 20 масс. % ПЭПА в интервале температур 106-150 °С ввиду высокой реакционной способности ПФА образуется гибридный поликомплекс ПФА-ПЭПА с разветвлённой структурой, температура стеклования которого может составлять -95 °С. При этом деформация при растяжении таких образцов достигает 50 %.

В работе [183] исследована гибридная смола на основе элементоорганического и неорганического олигомера. При растворении олигомера борной кислоты в метилметоксисилоксановом олигомере был получен прозрачный продукт, что свидетельствует о совместимости компонентов, подтверждённой данными ЯМР. Теплостойкость материала составляла 400 °С, а сам образец характеризовался гидролитической устойчивостью. Полученная гибридная смола использовалась в качестве связующего для армированных композитов. Установлено, что композит, содержащий 50 масс. % армирующей ткани, не горит в чистом кислороде, а его прочность при изгибе достигает 140 МПа.

Тем не менее в литературе имеется небольшое число работ, посвящённых получению полимерных гибридов в расплаве методом экструзионного смешения. Такой подход представляет интерес для получения смесей с высоким содержанием неорганической фазы, низкими температурами стеклования и термопластичными свойствами. Смешение таких систем можно проводить при температурах, характерных для переработки органических полимеров (до 300 °С).

При этом снижение вязкости расплава и более равномерное распределение компонентов способствовали бы сохранению предельных деформационных характеристик конечного материала. При этом известно, что возникающие сдвиговые деформации в процессе смешения не только способствуют улучшению перемешивания, но и интенсифицируют протекание процессов химической модификации [184-186].

В России изучением термопластичных гибридных смесей органических и неорганических полимеров занимается д.х.н. А. Ю. Шаулов с сотрудниками. В их работах изучены смеси полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП) и сополимера этилена и винилацетата (СЭВА) с полиоксидом бора (ПОБ), а также смеси фторполимеров с низкоплавкими оксифторидными стёклами и сополимера этилена и тетрафторэтилена (ЭТФЭ) с неорганическими полиоксидами.

Для смесей полиолефинов (ПЭ, ПП) с ПОБ установлено, что смешение происходит на молекулярном уровне [187, 188]. Исследование реологических процессов смешения показало снижение вязкости расплава, а также вязкопластичное разрушение, что не характерно для дисперсно-наполненных композитов [189, 190]. Кроме того, обнаружена критическая концентрация ПОБ, при которой наблюдается аномалия механических свойств, связанная с повышением прочности и модуля упругости при растяжении, а также снижением относительного удлинения при разрыве, что объясняется ориентацией молекул полиоксида в матрице ПЭ [191, 192]. Показано, что совмещение ПЭ с полиоксидом бора изменяет процесс деструкции. Обнаруженное при деструкции увеличение доли непредельных углеводородов (виниловых фрагментов) может способствовать образованию сшивок и, как следствие, снижению горючести, изменению состава продуктов термической деструкции. Это также указывает на сходство механизма деструкции гибридных полимеров с механизмом деструкции органических полимеров в смесях, содержащих наночастицы слоистых алюмосиликатов [193]. Аналогичные исследования проведены для полимерных гибридов ПОБ с СЭВА [194, 195].

Исследование структуры композиций фторполимеров с низкоплавкими оксифторидными стеклами показало отсутствие молекулярного смешения, однако обнаружена кристаллизация стекол под действием сдвиговых деформаций в экструдере, что, как предполагают авторы, должно влиять на механические свойства композитов. В то же время изучение их морфологии позволило установить, что в зависимости от состава смесей возможно как однородное, так и неоднородное распределение компонентов [196-198].

Показано также, что введение в состав 40 об. % оксифторидных стекол не приводит к заметному росту вязкости расплава [198]. При изучении механических свойств смесей фторполимеров с оксифторидными стеклами получены нетипичные для композитов с дисперсными наполнителями зависимости физико-механических свойств от содержания стекла. В частности, показано, что при введении 5 об. % оксифторидных стекол наблюдалось снижение прочности и удлинения при растяжении, однако дальнейшее увеличение содержания оксифторидного стекла до 40 об. % практически не оказывало влияния на эти параметры. При этом происходит рост модуля упругости во всём диапазоне концентраций, что может подтверждать, по мнению авторов, сильное адгезионное взаимодействие между компонентами [199].

При исследовании композиций сополимера этилена и тетрафторэтилена (ЭТФЭ), полифосфата алюминия (ПФ-Ал) и метакаолина установлено, что добавление полиоксидов повышает структурную стабильность композиций при температурах до 120 °С и температуру начала термической деструкции ЭТФЭ. Показано, что ПФ-Ал взаимодействует с ЭТФЭ на молекулярном уровне, способствуя кристаллизации ЭТФЭ и повышению температуры кристаллизации матрицы. Авторы также предполагают, что ПФ-Ал и метакаолин взаимодействуют друг с другом, оказывая синергетическое действие на термостойкость [200].

Исследования гибридных материалов представлены в работах J. Otaigbe [201, 202], а систематическое изучение смесей низкоплавкого фосфатного стекла с полиамидом (ПА), полиэтиленом (ПЭ), полистиролом (ПС) и полибутиленсукцинатом (ПБС) – в работах [203-211].

Исследование реологических свойств смесей ПА с низкоплавким фосфатным стеклом показало аномальное поведение течения расплавов, не подчиняющееся традиционным представлениям о вязкости наполненных полимерных смесей. Так, изменение вязкости расплавов композиций, содержащих более 2 об. % стеклообразного наполнителя, не подчиняется принципу температурно-временной суперпозиции, что связано с изменением структуры и взаимодействия компонентов [203, 204].

При этом методом ЯМР показано двукратное снижение кристалличности ПА в образующемся гибридном материале [205]. Изучение механических свойств смесей, содержащих ПА-12, показало, что увеличение содержания оксифторидных стекол приводит к уменьшению предела текучести, а из кривых растяжения следует, что полученные материалы обладают высокой хрупкостью. При этом значения механических параметров в значительной степени зависят от скорости вращения шнеков при смешении, что связано с упаковкой стекол, приводящей к образованию жёсткой структуры [206]. Для ПА-6 установлено, что кривая растяжения композиций, содержащих 2 об. % оксифторидных стекол, соответствует кривой растяжения чистого ПА-6. При более высоком их содержании (5 об. %) был обнаружен выраженный предел текучести с последующим монотонным увеличением напряжения при росте деформации, характерным для поведения пластифицированных полимеров [207]. Исследование горючести полученных композиций показало, что только использование 15 об. % модифицированного оловом фосфатного стекла значительно снижает горючесть гибридных полимеров [208].

При изучении аномальных свойств композиций, содержащих ПЭ, показано образование фибриллярной структуры оксифторидных стекол при растяжении [209]. Дальнейшие исследования фибрилл, сформированных из низкоплавкого фосфатного стекла, были проведены в работе [210], где на примере ПБС было продемонстрировано их формирование *in situ* при смешении в гибридных композитах.

Для систем ПС-оксифторидное стекло обнаружена инверсия фаз в диапазоне содержания стёкол 40-53 об. %, при этом морфология композиций в исследуемом интервале температур характеризуется наличием фаз с различным соотношением компонентов, а их взаимная совместимость проявляется при температурах лишь 200-230 °C [211].

Таким образом, в настоящее время в литературе имеется небольшое число работ, посвященных изучению горючести гибридных полимерных материалов. В то же время решение этой проблемы должно способствовать разработке принципиально новых способов получения негорючих полимерных материалов.

1.7.1 Выводы по разделу 1.7

Проведённый анализ литературных данных показывает, что гибридные композиты представляют собой перспективный класс материалов, в которых компоненты различной природы объединены на молекулярном или нанометровом уровнях. Взаимодействие между компонентами может иметь как нековалентный, так и ковалентный характер, что принципиально отличает гибридные системы от традиционных композиционных материалов.

Образующиеся структуры могут быть различны и представлять собой как системы с физическим взаимодействием фаз, так и химически связанные сетки. В зависимости от структуры и способа синтеза получаемые композиты могут обладать различными физико-химическими свойствами, что открывает широкие перспективы получения материалов с заданными характеристиками.

Следует отметить, что гибриды во многих случаях представляют собой биомиметические (природоподобные) материалы и воспроизводят структуру, характерную для биологических органо-неорганических систем.

Возможность получения гибридных полимеров традиционными способами переработки пластмасс через расплавы обеспечивает формирование композиций органических и неорганических полимеров. При этом такие материалы могут содержать большое количество неорганической фазы, обладающей термопластичными свойствами, что способствует значительному повышению стойкости к горению и эластичности композиций.

1.8 Выводы по литературному обзору

Обзор литературных данных показал, что органические полимерные материалы, несмотря на широкий комплекс эксплуатационных свойств, характеризуются повышенной горючестью, которая существенно ограничивает потенциальные области их применения.

Существующие подходы к снижению горючести, включая введение в полимерную матрицу антипиренов, позволяют лишь уменьшить воспламеняемость и скорость тепловыделения, однако не обеспечивают полного подавления процессов горения, и при этом ухудшают физико-механические характеристики материала.

В качестве альтернативного направления снижения горючести рассматриваются неорганические полимеры, обладающие высокой термодинамической устойчивостью, и, как правило, не поддерживающие горение. Показано, что неорганические полиоксиды представляют особый интерес благодаря наличию разнообразных пространственных структур и возможности их переработки при температурах, близких к температурам переработки органических полимеров. Однако полиоксиды, как и другие неорганические соединения, характеризуются высокой хрупкостью, что значительно ограничивает области их потенциального применения.

Проведённый анализ свидетельствует о том, что перспективным подходом к созданию полимерных материалов пониженной горючести с повышенными деформационными свойствами является разработка органо-неорганических гибридных систем. Благодаря совмещению фаз на молекулярном или нанометровом уровне такие материалы способны проявлять синергетические свойства, которые не характерны для традиционных полимерных композитов.

Особый интерес представляют полимерные гибридные системы с высоким содержанием неорганической фазы, которые могут быть получены при температурах переработки традиционных термопластов.

Из литературных данных известно об аномальных изменениях вязкости, структуры и механических характеристик композиций, однако механизмы формирования гибридных структур практически не изучены.

Таким образом, разработка гибридных материалов на основе органических и неорганических полимеров является перспективным направлением для получения негорючих полимерных материалов с улучшенными деформационными свойствами.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

Для получения термопластичных гибридных материалов в работе использованы следующие материалы:

- химически чистая борная кислота (БК) с плотностью 1,48 г/см³ и температурой плавления 160 °С (Буйский химический завод, Россия);
- модифицированный низкомолекулярный полифосфат аммония (ПФА, форма I) марки МЕТОРАС АРР 3 RU с плотностью 1,9 г/см³, степенью полимеризации $n = 30$ и размером частиц 14 мкм (Химические системы, Россия);
- высокомолекулярный полифосфат аммония (ПФА, форма II) марки МЕТОРАС АРР 501 с плотностью 1,9 г/см³, степенью полимеризации $n = 1250$ и размером частиц 14 мкм (WellChem, China);
- полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 15803-020 с плотностью 0,919 г/см³ и ПТР 2 г/10 мин при 190 °С/2,16 кг (Сибур, Россия);
- сополимер этилена и винилацетата (СЭВА) марки VC590 с плотностью 0,952 г/см³, ПТР 4 г/10мин при 190 °С/2,16кг и содержанием винилацетатных звеньев (ВАц) 28 масс. % (Lotte Chemical, Korea);
- сополимер этилена и винилацетата (СЭВА) марки VC710 с плотностью 0,956 г/см³, ПТР 20 г/10мин при 190 °С/2,16кг и содержанием ВАц 33 масс. % (Lotte Chemical, Korea);
- диоксид титана (TiO₂) марки СТП ТУ КОМП 2-340-11 с плотностью 4,1 г/см³, температурой плавления 1855 °С и размером частиц 0,3 мкм (Крезол, Россия).

2.2 Получение гибридных смесей методом экструзионного смешения

Исследуемые в работе гибридные термопластичные смеси получены методом экструзионного смешения в микрокомпаундере HAAKE MiniLab II (Thermo Scientific, США). Прибор представляет собой двухшнековый экструдер с объёмом рабочей камеры 7 см³ и встроенным каналом обратного потока, что позволяет проводить смешение в режиме циркуляции расплава и регулировать время пребывания материала в рабочей зоне. После переключения байпасного клапана расплав подавали из рабочей камеры в режиме экструзии через выходную щель. Шнеки имеют коническую геометрию с переменной толщиной сердечника по длине. В зоне загрузки диаметр сердечника составляет 13 мм и уменьшается до 6,5 мм по мере продвижения расплава, вследствие чего отношение L/D изменяется от 8 до 17. Шнеки вращались сонаправленно.

Описание методики приготовления приведено на примере составов, содержащих 80 масс. % неорганического компонента и 20 масс. % органического компонента. Для остальных составов и температурных режимов методика аналогична, если не указано иное.

Смеси полиоксида бора с ПЭНП

Для приготовления смеси полиоксида бора (ПОБ) с полиэтиленом (ПЭ) предварительно ручным способом готовили навеску массой 10 г, включавшую 8 г порошка борной кислоты и 2 г гранул ПЭ. Следует отметить, что в процессе смешения происходит поликонденсация борной кислоты, сопровождающаяся выделением воды и образованием полиоксида бора по схеме, представленной на рисунке 30.

Экструзионное смешение проводили в интервале температур 200-250 °С при скорости вращения шнеков 25 об/мин. Компоненты загружали порциями после достижения заданной температуры при постоянной скорости вращения шнеков.

После загрузки всей навески запускали секундомер для контроля времени смешения. Продолжительность пребывания материала в экструдере определена экспериментально. Установлено, что максимальная степень смешения и полнота превращения достигаются при температуре 250 °С в течение 50 мин.

По истечении заданного времени микрокомпаундер переключали в режим экструзии, и образец выпускали в виде плоской ленты.

В таблице 4 представлены полученные составы БК/ПЭ, соотношения компонентов и режим смешения.

Таблица 4 – Исследуемые смеси ПОБ/ПЭ и технологический режим смешения

Состав композиции	Температура экструзии Т, °С	Содержание БК, масс. %	Время смешения τ, мин	Скорость вращения шнеков n, об/мин
БК/ПЭ	200	80	50	25
	220	80		
	235	80		
	250	60		
		70		
		80		
		85		

Смеси низкомолекулярного полифосфата аммония с СЭВА

Методика приготовления смесей низкомолекулярного ПФА и СЭВА детально описана в опубликованном патенте № 2855241 [212].

Экструзионное смешение проводили в интервале температур 200-250 °С при скорости вращения шнеков 25 об/мин.

Ввиду того, что СЭВА обладает высокой текучестью, невозможно проводить смешение при загрузке всей навески, состоящей из 8 г порошка ПФА и 2 г гранул СЭВА. Поэтому введение компонентов проводили поэтапно. При температуре 250 °С в экструдер загружали всю навеску СЭВА (2 г) и 2 г ПФА. После предварительного смешения в течение 4-5 минут добавляли оставшиеся 6 г ПФА.

После полной загрузки компонентов фиксировали время смешения. Установлено, что для полного смешения необходимо 50 мин.

При температуре 230 °С начальный состав отличается: вначале вводили смесь 2 г СЭВА и 1,5 г ПФА, затем оставшиеся 5,5 г ПФА. При температуре 200 °С начальная смесь имеет состав 2 г СЭВА и 0,75 г ПФА, после чего вводили оставшиеся 7,25 г ПФА.

В таблицах 5 и 6 представлен перечень полученных составов ПФА/СЭВА, соотношения компонентов и режим смешения.

Таблица 5 – Исследуемые смеси низкомолекулярного ПФА с СЭВА28

Состав композиции	Содержание ВАц СЭВА, %	Содержание ПФА, масс. %	Температура экструзии, °С	Время смешения, мин	Скорость вращения шнеков, об/мин
ПФА/СЭВА	28	60	200	50	25
		70			
		80			

Таблица 6 – Исследуемые смеси низкомолекулярного ПФА с СЭВА33

Состав композиции	Содержание ВАц СЭВА, %	Содержание ПФА, масс. %	Температура экструзии, °С	Время смешения, мин	Скорость вращения шнеков, об/мин
ПФА/СЭВА	33	80	200	50	25
			230		
			250		

Смеси высокомолекулярного полифосфата с СЭВА

Методика приготовления смесей высокомолекулярного ПФА и СЭВА детально описана в опубликованном патенте № 2865770 [213].

Для приготовления смесей предварительно ручным смешением готовили навеску массой 6 г, из которых 4,8 г ПФА и 1,2 г СЭВА. После достижения заданной температуры внутри рабочей камеры экструдера порциями вводили смесь ПФА/СЭВА. Экспериментально установлено, что наилучшая степень смешения достигается при температуре 230 °С и скорости вращения шнеков 100 об/мин.

В таблицах 7 и 8 показаны исследуемые составы гибридных композиций на основе высокомолекулярного ПФА и СЭВА с различным содержанием винилацетатных звеньев.

Таблица 7 – Исследуемые смеси высокомолекулярного ПФА с СЭВА28

Состав композиции	Содержание ВАц СЭВА, %	Содержание ПФА, масс. %	Время смешения, мин	Температура экструзии, °С	Скорость вращения шнеков, об/мин
ПФА/СЭВА	28	70	5	230	100
			30		
			50		
		80	5	230	100
			30		
			50		

Таблица 8 – Исследуемые смеси высокомолекулярного ПФА с СЭВА33

Состав композиции	Содержание ВАц СЭВА, %	Содержание ПФА, масс. %	Время смешения, мин	Температура экструзии, °С	Скорость вращения шнеков, об/мин
ПФА/СЭВА	33	60	5	230	100
		70			
		80			

Для сравнения, в аналогичных условиях были получены смеси с высокомолекулярным дисперсным наполнителем – диоксидом титана (TiO_2). Экспериментально установлено, что получение смеси с содержанием 80 масс. % TiO_2 невозможно, поскольку в процессе смешения происходит заклинивание шнеков. При приготовлении смесей в экструдер сначала загружали всю навеску СЭВА, после чего постепенно вводили порошок TiO_2 . Составы полученных композиций представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Исследуемые смеси TiO_2 с СЭВА

Состав композиции	Содержание ВАц СЭВА, %	Содержание TiO_2 , масс. %	Время смешения, мин	Скорость вращения шнеков, об/мин	Температура экструзии, °C
TiO_2	28	50	50	25	230
	33	70	5	100	

Для дальнейших исследований из полученных экструзионным смешением материалов получали порошок на ножевой дробилке роторного типа.

2.3 Литье под давление гибридных смесей

Образцы для исследования механических свойств при растяжении в форме лопаток получали методом литья под давлением с использованием поршневой инжекционной машины HAAKE MiniJet (Thermo Scientific, США). Порошкообразный материал загружали в цилиндр, нагретый до температуры, соответствующей температуре смешения (200-250 °C). После выдержки в цилиндре в течение 1-2 мин расплав впрыскивали в форму и выдерживали под давлением.

После извлечения из формы образцы выдерживали при атмосферном давлении и комнатной температуре в течение 2 суток для компенсации релаксационных процессов.

В таблицах 10-14 представлены технологические режимы литья гибридных композиций.

Таблица 10 – Технологический режим литья композиций БК/ПЭ

Содержание БК, масс. %	Температура цилиндра, °C	Температура формы, °C	Давление литья, МПа	Время впрыска, с	Выдержка под давлением, с
60	250	90	45	10	35
70	250				
80	200				
	220				
	235				
	250				
85	250				

Вид образцов композиций БК/ПЭ представлен на рисунке 35.



Рисунок 35 – Литые образцы композиции БК/ПЭ

Таблица 11 – Технологический режим литья композиций ПФА_{n=30}/СЭВА28

Содержание ПФА, масс. %	Температура цилиндра, °C	Температура формы, °C	Давление литья, МПа	Время впрыска, сек	Выдержка под давлением, сек
60	200	55	76	10	35
70	200				
80	200				

Таблица 12 – Технологический режим литья композиций ПФА_{n=30}/СЭВА33

Содержание ПФА, масс. %	Температура цилиндра, °С	Температура формы, °С	Давление литья, МПа	Время впрыска, сек	Выдержка под давлением, сек
80	200	55	64	10	35
	230	70			
	250	55			

Вид образцов композиции низкомолекулярного ПФА с СЭВА представлен на рисунке 36.



Рисунок 36 – Литьевые образцы низкомолекулярного ПФА с СЭВА

Таблица 13 – Технологический режим литья композиций ПФА_{n=1250}/СЭВА28

Содержание ПФА, масс. %	Температура цилиндра, °С	Температура формы, °С	Давление литья, МПа	Время впрыска, сек	Выдержка под давлением, сек
70	230	70	76	10	35
80			64		

Таблица 14 – Технологический режим литья композиций ПФА_{n=1250}/СЭВА33

Содержание ПФА, масс. %	Температура цилиндра, °С	Температура формы, °С	Давление литья, МПа	Время впрыска, сек	Выдержка под давлением, сек
60	230	70	64	10	35
70					
80					

Вид образцов композиций высокомолекулярного ПФА с СЭВА представлен на рисунке 37.



Рисунок 37 – Литые образцы высокомолекулярного ПФА с СЭВА

2.4 Прямое прессование гибридных смесей

Для определения кислородного индекса исследуемых гибридных композиций получали образцы методом компрессионного прессования в закрытой форме. Навеску порошкообразного материала загружали в полость формы и выдерживали в течение 10 мин при температуре прессования, соответствующей температуре экструзии. Затем к материалу прикладывали давление 20-30 МПа и выдерживали под давлением в течение 5 мин. После этого форму извлекали из пресса, охлаждали до комнатной температуры и вынимали готовый образец. Общий вид образцов для определения кислородного индекса на примере композиции ПОБ/ПЭ представлен на рисунке 38.



Рисунок 38 – Прессованные образцы гибридных композиций

2.5 Методы исследования гибридных смесей

2.5.1 Термомеханический анализ

Для определения температур размягчения ($T_{\text{размяг}}$), текучести ($T_{\text{текуч}}$) и оценки термомеханического поведения под нагрузкой исследуемых материалов использовали метод термомеханического анализа (ТМА). Суть метода состоит в регистрации изменения линейных размеров образца при нагреве в условиях заданной механической нагрузки.

В работе проводились исследования в режиме пенетрации с использованием зонда с полусферическим наконечником. В процессе нагрева образца со скоростью 15 °С/мин при постоянной нагрузке 0,5 Н регистрировали перемещение зонда, обусловленное размягчением материала и его деформацией под нагрузкой. Результаты представлены в виде термомеханической кривой $\varepsilon = f(T)$, где ε – относительная деформация (%), определяемая как отношение изменения линейного размера образца ΔL к его начальному размеру L_0 ; T – температура образца, при которой регистрируется соответствующее значение ε .

Для проведения исследования использовали прибор ТМА 402/2/G (Netzsch, Германия). Методика соответствует ГОСТ 32618.1-2014.

2.5.2 Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию и локальный элементный состав исследуемых материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с рентгеноспектральным микроанализом на микроскопе JSM-6060A (JEOL, Япония).

В качестве образцов использовали низкотемпературные сколы литевых материалов. Для предотвращения зарядки поверхности и обеспечения условий проведения рентгеноспектрального микроанализа на образцы в вакууме наносили тонкий слой углерода методом термического напыления с использованием системы нанесения покрытий E306A (Edwards, Великобритания). Изображения получали во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Спектры характеристического рентгеновского излучения при точечном и площадном анализе регистрировали в течение 120 с, карты распределения элементов – в течение 900 с.

Для смесей низкомолекулярного ПФА с СЭВА33 полученные СЭМ-изображения были проанализированы с помощью программного обеспечения FIJI-ImageJ для определения распределения частиц по размерам.

2.5.3 Рамановская спектроскопия

Степень превращения борной кислоты в процессе смешения с полиэтиленом исследовали методом рамановской спектроскопии. Спектры получали на спектрометре Senterra (Bruker, Германия) при возбуждении лазером с длиной волны 785 нм. Излучение фокусировали объективом 10×, а регистрацию проводили с использованием решётки 1200 штрихов/мм. Для повышения достоверности спектры записывали в разных точках образца и затем усредняли. Время сбора одного спектра составляло 5 мин.

2.5.4 ИК-спектроскопия

Дополнительно степень превращения борной кислоты исследовали методом ИК-Фурье-спектроскопии на спектрометре LUMOS II (Bruker, Германия) в режиме ATR. Спектры записывали в нескольких точках каждого образца с последующим усреднением. Для каждого спектра использовали 1000 накоплений. Время регистрации составляло 5 мин.

Для оценки возможной химической трансформации низкомолекулярного ПФА в процессе смешения с СЭВА регистрировали ИК-спектры исходных компонентов и их смеси в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ методом ИК-Фурье-спектроскопии на спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия), оснащённом приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) GladiATR (Pike Technologies, США) с горизонтальным креплением. В качестве внутреннего отражающего элемента использовали алмазный кристалл. Угол падения излучения составлял 45° . Регистрацию спектров проводили с разрешением 4 см^{-1} . Обработку спектров выполняли с использованием программного пакета OPUS 7.0 (Bruker, Германия).

Дополнительно для анализа межмолекулярных взаимодействий регистрировали ИК-спектры СЭВА, ПФА и их смесей на ИК-Фурье-микроскопе Nicolet iN10 (Thermo Scientific, США) в диапазоне $675\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в режиме ATR. Регистрацию проводили при комнатной температуре, с числом накоплений 128 и спектральным разрешением 4 см^{-1} . Размер апертуры составлял $100 \times 100\text{ мкм}$ для исходных компонентов и $50 \times 50\text{ мкм}$ для их смесей. Обработку спектров осуществляли с использованием программного обеспечения OMNIC 9 (Thermo Scientific, США).

2.5.5 Рентгенодифракционный анализ

Кристаллическое состояние и особенности рентгенодифракционной картины полученных гибридных материалов ПФА/СЭВА исследовали методом рентгенодифракционного анализа. Дифрактограммы регистрировали на дифрактометре SmartLab SE (Rigaku, Япония) при $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Съёмку проводили с шагом $0,005^\circ$ и скоростью сканирования $1^\circ/\text{мин}$.

2.5.6 Лазерная интерферометрия

Взаимную растворимость и характер межфазного взаимодействия высокомолекулярного ПФА с расплавом СЭВА исследовали методом оптической интерферометрии на приборе ODA-2 (ИФХЭ РАН, Россия) по методике, описанной в работе [214].

Метод основан на прохождении когерентного лазерного излучения ($\lambda = 635$ нм) через диффузионную ячейку, образованную двумя стеклянными пластинами с зазором 150 мкм. На внутренние поверхности пластин нанесён полупрозрачный слой сплава Ni-Cr. Угол между пластинами составлял не более 2° , что обеспечивало формирование интерференционной картины. По характеру интерференционных полос в зоне контакта компонентов оценивали наличие диффузии и взаимной растворимости: искривление полос указывает на формирование концентрационного градиента и частичную либо полную растворимость компонентов друг в друге, тогда как отсутствие искривления полос вблизи границы контакта свидетельствует об отсутствии заметной взаимной растворимости в данных условиях эксперимента.

2.5.7 Определение поверхностной энергии

Свободную поверхностную энергию исследуемых образцов высокомолекулярного ПФА и СЭВА33 и её дисперсионную и полярную составляющие определяли методом сидячей капли с использованием набора тестовых жидкостей. В качестве тестовых жидкостей применяли воду, глицерин, диметилформамид и трикрезилфосфат. Измерение контактных углов смачивания осуществляли на приборе EasyDrop (KRÜSS, Германия). Расчёт дисперсионной и полярной составляющих свободной поверхностной энергии выполняли по уравнению Оуэнса-Вендта.

2.5.8 Синхронный термический анализ

Термическое поведение исследуемых материалов и исходных компонентов изучали методом синхронного термического анализа (СТА), предусматривающим одновременную регистрацию термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-сканирующего калориметрического (ДСК) сигналов для одного и того же образца в идентичных условиях эксперимента. Измерения проводили на приборе STA 443 F3 Jupiter (Netzsch, Германия). Образцы массой 8-10 мг нагревали в интервале температур 30-700 °C со скоростью 10 °C/мин в непрерывном потоке воздуха при расходе 20 мл/мин.

Термическую стабильность гибридных полимерных смесей оценивали по температуре, соответствующей потере 5 % ($T_{5\%}$) и 10 % массы ($T_{10\%}$), определяемой по данным ТГА. По кривым ДСК определяли температуры тепловых эффектов и соответствующие им значения энтальпии.

2.5.9 Масс-спектрометрия

Идентификацию образующихся продуктов при термическом разложении смеси высокомолекулярного ПФА с СЭВА и исходных компонентов проводили с применением термовесов SETSYS EVOLUTION 16/18 (Setaram, Франция), совмещенных с масс-спектрометром OmniStar GSD 301 (Pfeiffer, Германия), что позволило одновременно фиксировать потерю массы и состав выделяющихся газов. Образец помещали в кварцевую чашку в вертикальной трубчатой печи. Через печь пропускали газовую смесь 8% O_2 в He со скоростью 30 мл/мин, после чего образец нагревали от 30 до 500 °C со скоростью 10 °C/мин.

Часть газового потока, выходящего из печи, непрерывно направляли в масс-спектрометр для регистрации сигналов выделяющихся летучих продуктов.

2.5.10 Кислородный индекс

Горючесть исследуемых гибридных материалов оценивали методом определения кислородного индекса в соответствии с ГОСТ 21793-76. Размер образцов составлял 80 × 10 × 4 мм. Испытания проводили на трёх образцах каждого материала.

Суть метода заключается в определении минимальной концентрации кислорода в потоке смеси кислорода с азотом, движущемся со скоростью 4 см/с, при которой образец сохраняет способность к горению в течение 180 ± 3 с или сгорает 50 мм за время менее 180 ± 3 с. Испытания проводили в вертикальной кварцевой трубе с внутренним диаметром 75 мм и высотой 450 мм при температуре окружающей среды 23 °C. Образцы закрепляли вертикально в центре испытательной трубы. После продувки системы газовой смесью поджигали верхний конец образца и последовательно изменяли содержание кислорода до установления предельной концентрации, обеспечивающей устойчивое горение.

2.5.11 Механические испытания при растяжении

Эксплуатационные свойства исследуемых материалов, а также совместимость полимеров различной природы при смешении оценивали косвенно по результатам механических испытаний при растяжении, проведённых в соответствии с ГОСТ 11262-2017.

Испытания проводили на разрывной машине LRX Plus (Lloyd Instruments, Великобритания). Скорость движения траверсы составляла 50 мм/мин для составов ПФА/СЭВА и 10 мм/мин для составов ПОБ/ПЭ. Использовали образцы типа 5 общей длиной 80 мм, с длиной рабочей части $40 \pm 0,5$ мм, шириной $5,0 \pm 0,2$ мм и толщиной 1,6 мм. Для каждого состава испытывали по пять образцов.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Гибридные смеси полиоксида бора с полиэтиленом

Для получения полимерных материалов с минимальной горючестью требовалось обеспечить максимально возможное содержание неорганического компонента, отвечающего за снижение горючести. Поэтому были исследованы композиции с содержанием борной кислоты (БК) в исходной смеси до 85 масс. %.

Базовой системой служила композиция БК/ПЭНП (80/20) масс. %, которую подвергали экструзионному смешению при различных температурах (200-250 °С). В ходе переработки происходила поликонденсация БК с выделением воды и образованием полиоксида бора (ПОБ). В результате соотношение компонентов в конечной композиции ПОБ/ПЭНП составляло (72/28) масс. %.

Исследованы термомеханические свойства продуктов экструзионного смешения. Показано, что в диапазоне температур 200-235 °С происходит повышение температуры размягчения ($T_{\text{размяг}}$) и температуры текучести ($T_{\text{текуч}}$) исследуемой смеси. Существенный рост этих параметров при смешении в течение 50 мин предположительно обусловлен увеличением плотности химической сетки, формируемой макроциклами бороксольных колец. При дальнейшем повышении температуры смешения до 250 °С значение $T_{\text{размяг}}$ снижается, тогда как $T_{\text{текуч}}$ продолжает возрастать (рисунок 39, таблица 15). В таблице 15 приведён параметр ΔT , равный разности между $T_{\text{текуч}}$ и $T_{\text{размяг}}$, характеризующий температурный интервал, в котором материал уже размягчен, но ещё не перешёл в состояние выраженного течения. Соответственно, более высокое значение данного параметра указывает на сохранение сопротивления интенсивной необратимой деформации в более широком температурном интервале после начала размягчения.

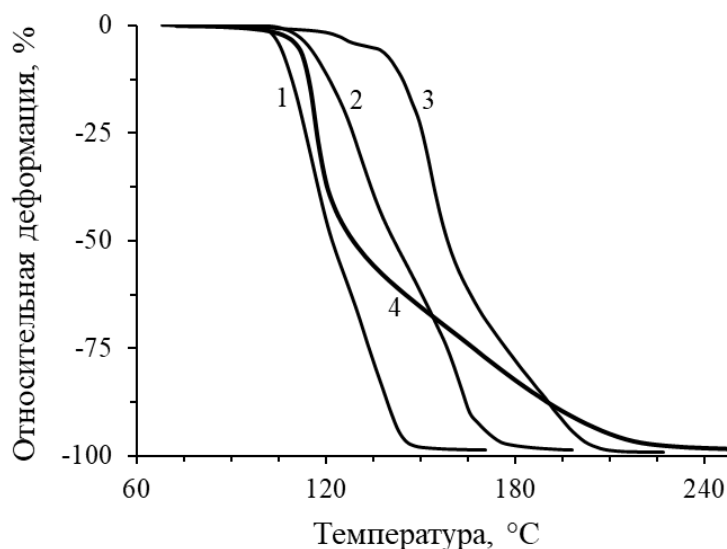


Рисунок 39 – Термомеханические свойства смеси ПОб/ПЭНП (72/28) масс. % при различных температурах экструзионного смешения: 1 – 200, 2 – 220, 3 – 235, 4 – 250 °C

Таблица 15 – Термомеханические свойства смесей ПОб/ПЭНП после экструзионного смешения

Температура смешения, °C	T_p , °C	$T_{\text{текуч}}$, °C	ΔT
200	106,0	144,0	38,0
220	117,4	168,3	51,0
235	144,0	202,6	58,6
250	112,6	211,8	99,2

Чтобы выяснить, с чем связано аномальное изменение термомеханических свойств при данном режиме смешения, исследовали структуру и фазовый состав смеси. На рисунке 40а представлено СЭМ-изображение смеси, содержащей 72 масс. % ПОб, полученной при 250 °C. Видно, что система имеет гетерогенную структуру типа «матрица-дисперсия». Поскольку энергии характеристических К α -линий бора и углерода близки (рисунок 40b), фазу, обогащённую ПОб, идентифицировали по содержанию кислорода. Как видно из рентгеновской карты (рисунок 40c), дисперсные области содержат больше кислорода, чем непрерывная матрица, что указывает на их обогащение ПОб.

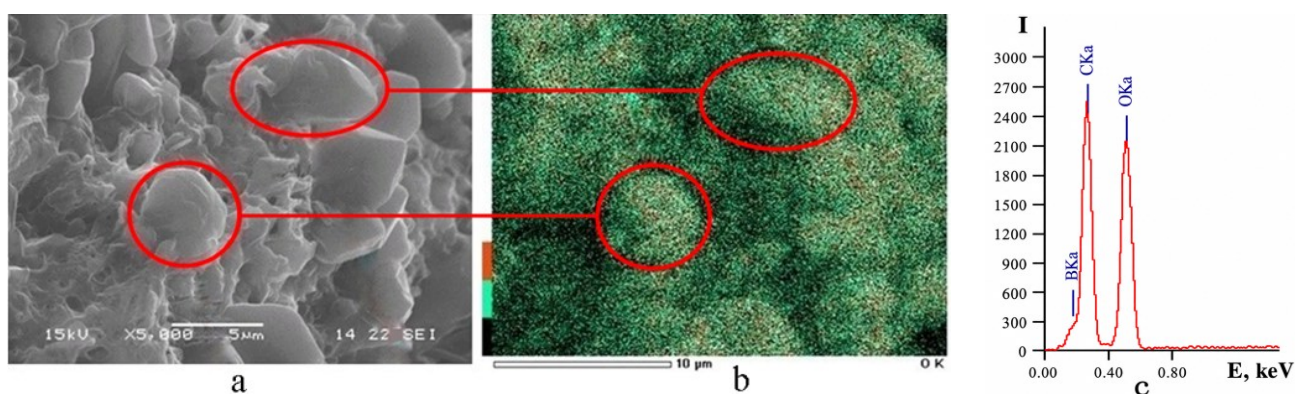


Рисунок 40 – СЭМ-изображение фазовой структуры (а), спектр характеристического рентгеновского излучения (b) и карта K α -линии кислорода (с) в объеме образца системы ПОБ/ПЭ 72/28 масс. %, полученного при 250 °С

Для уточнения элементного состава непрерывной фазы (матрицы) были получены спектры характеристического рентгеновского излучения в точках, расположенных на поверхности дисперсной и непрерывной фаз (рисунок 41). Установлено, что непрерывная матрица также содержит кислород (24,5 ат. %), что свидетельствует о присутствии в её составе определённого количества ПОБ. При этом содержание кислорода в непрерывной фазе существенно ниже, чем в дисперсной (44,4 ат. %), обогащённой ПОБ.

Таким образом, конечная структура системы ПОБ/ПЭНП (72/28) масс. % представляет собой гетерофазную структуру типа «матрица-дисперсия». Установлено, что обе фазы содержат ПОБ, однако его содержание в дисперсной фазе выше. Полученные данные о морфологии и качественном фазовом составе соответствуют фазовой диаграмме системы, согласно которой данная композиция относится к классу аморфно-кристаллических равновесных систем с критической точкой, расположенной в области составов с повышенным содержанием ПОБ.

Поскольку в настоящей работе не проводилось прямых исследований фазовых равновесий и построения фазовых диаграмм, дальнейшее обсуждение носит теоретический характер и основано на экспериментальных данных о фазовой структуре, фазовом составе системы, а также на положениях теории растворов полимеров Флори-Хаггинса.

В качестве иллюстрации на рисунке 41 представлена модельная фазовая диаграмма системы с верхней критической температурой растворения (ВКТР). Согласно теории Флори-Хаггинса, смещение критической точки в сторону компонента с меньшей молекулярной массой отражает асимметричный характер фазового равновесия. Для таких систем возможно формирование структуры, в которой непрерывная фаза оказывается обогащённой компонентом, присутствующим в исходной бинарной смеси в меньшем количестве.

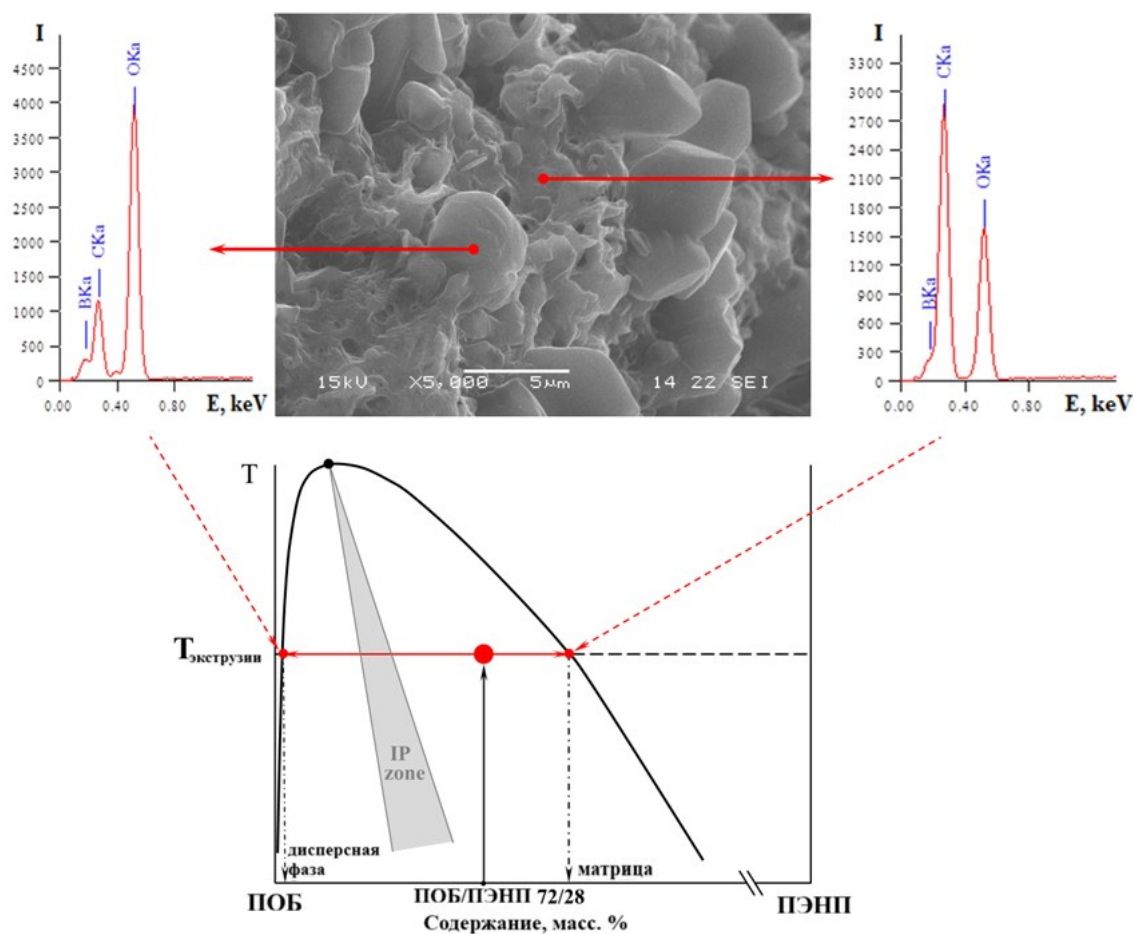


Рисунок 41 – СЭМ-изображения и спектры характеристического рентгеновского излучения (вверху), полученные при температуре $T = 250^{\circ}\text{C}$ в точках на поверхности дисперсной и непрерывной фаз системы ВРО/LDPE (72/28 масс. %), и модельная фазовая диаграмма (внизу). IP zone – это область взаимопроникающих фаз

Полученные данные о морфологии гетерогенной системы и качественном составе фаз позволяют объяснить особенности деформационного поведения исследуемой композиции обогащением непрерывной фазы термопластичным компонентом ПЭНП. Данная интерпретация согласуется с результатами термомеханических исследований смеси.

Дополнительно с целью объяснения аномальных изменений термомеханических свойств композиции ПОБ/ПЭНП, полученной при 250 °С, определили термомеханические свойства исходных компонентов после экструзионного воздействия в аналогичных условиях (рисунок 42). Из полученных данных следует, что после экструзии на термомеханической кривой ПЭНП появляется участок деформации в области более высоких температур (кривая 1), отсутствующий у исходного полимера (кривая 2). Для сравнения приведена кривая высокомолекулярного полиэтилена (кривая 3), характер которой сопоставим с кривой для экструдированного ПЭНП. ПОБ, полученный в процессе термообработки, проявляет термопластичное поведение и характеризуется $T_{\text{размят}} = 205$ °С и $T_{\text{текуч}} = 290$ °С (кривая 5).

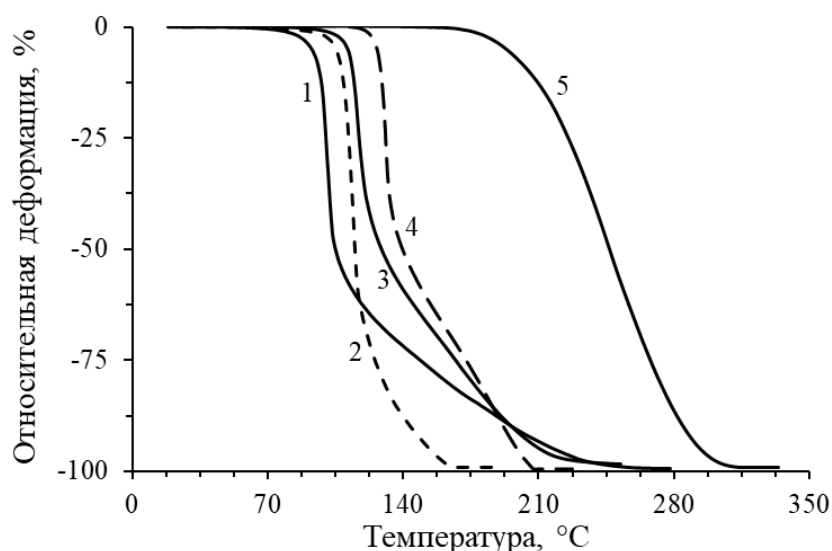


Рисунок 42 – Термомеханические свойства компонентов и смеси ПОБ/ПЭНП (72/28 масс. %), полученной при экструзионном смешении (250 °С, 50 мин), 1- ПЭНП после экструзии, 2-ПЭНП до экструзии, 3 - ВМПЭ, 4-ПОБ/ПЭНП, 5- ПОБ

Термомеханические показатели исходных компонентов подтверждают ранее сделанные выводы о фазовой структуре и составе смесевой композиции (рисунок 42, кривая 4). Низкое значение $T_{\text{размят}} 112,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ возможно только при обогащении непрерывной фазы термопластичным компонентом. Некоторое увеличение $T_{\text{размят}}$ по сравнению с экструдированным ПЭНП, по-видимому, обусловлено растворением части ПОБ в непрерывной термопластичной фазе, что согласуется с данными рентгеноспектрального микроанализа (рисунок 41). Определённый вклад в это значение вносит также дисперсная фаза, обогащённая неорганическим компонентом и характеризующаяся более высокими значениями $T_{\text{размят}}$, близкими к значениям, установленным для ПОБ (рисунок 42, кривая 5).

Поскольку исследуемые композиции получали в условиях экструзионного смешения, сопровождающегося поликонденсацией борной кислоты и термическими превращениями полиэтилена, для подтверждения протекания химических превращений и уточнения химической структуры компонентов и их смеси провели спектральный анализ.

Зарегистрированы рамановские спектры БК, ПЭНП и ПОБ, термически обработанных при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для БК наиболее характерна полоса при 879 см^{-1} , соответствующая симметричным валентным колебаниям BO_3 [215, 216]. Полоса при 805 см^{-1} связана с колебаниями бороксольных колец [217-219], формирующихся по мере превращения БК. Анализ образцов, полученных при $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, показал резкое уменьшение интенсивности полосы 879 см^{-1} . В спектре смеси ПОБ/ПЭНП при этом присутствует полоса 805 см^{-1} (рисунок 43), что указывает на протекание интенсивного превращения борной кислоты с образованием структур, содержащих бороксольные кольца.

Рамановская спектроскопия выявила также изменения в полиэтиленовой составляющей. Наиболее заметным из них стало появление в спектре смеси ПОБ/ПЭНП новой полосы средней интенсивности в области $\sim 1660\text{ см}^{-1}$. Наличие этой полосы может свидетельствовать об образовании двойных связей $\text{C}=\text{C}$ в результате термического воздействия на полиэтилен.

Появление ненасыщенных фрагментов, по-видимому, связано с последующим структурированием ПЭНП, что может объяснять появление высокотемпературного участка на его термомеханической кривой и увеличение $T_{\text{текуч}}$.

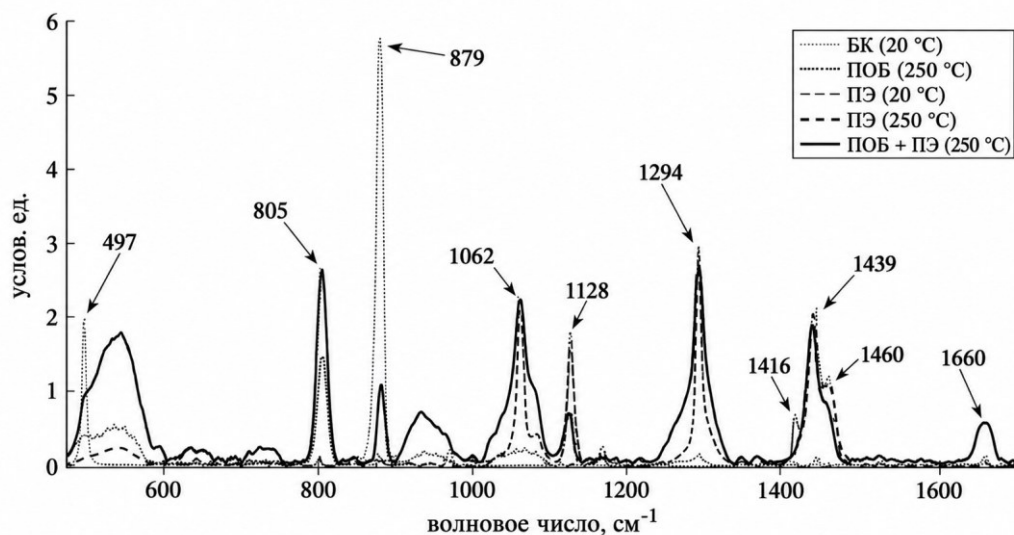


Рисунок 43 – Рамановские спектры БК, ПЭНП и смеси ПОб/ПЭНП (72/28) масс. % при температурах 20 и 250 °C

Дополнительным подтверждением поликонденсации БК является уменьшение интенсивности полосы поглощения ОН-групп в ИК-Фурье спектре образца, полученного при 250 °C (рисунок 44). Для смеси ПОб/ПЭНП также характерно снижение интенсивности полос при 1128, 1416 и 1460 см^{-1} при практически неизменной интенсивности полос 1062, 1294 и 1439 см^{-1} . Наблюдаемые изменения могут указывать на изменение локального окружения и характера колебаний части структурных фрагментов ПЭНП в составе композиции. Следует также отметить наличие в ИК-Фурье спектре смеси ПОб/ПЭНП выраженной полосы при 1250 см^{-1} , которую можно отнести к колебаниям С-О групп [220], что указывает на протекание окислительных превращений ПЭНП в процессе обработки.

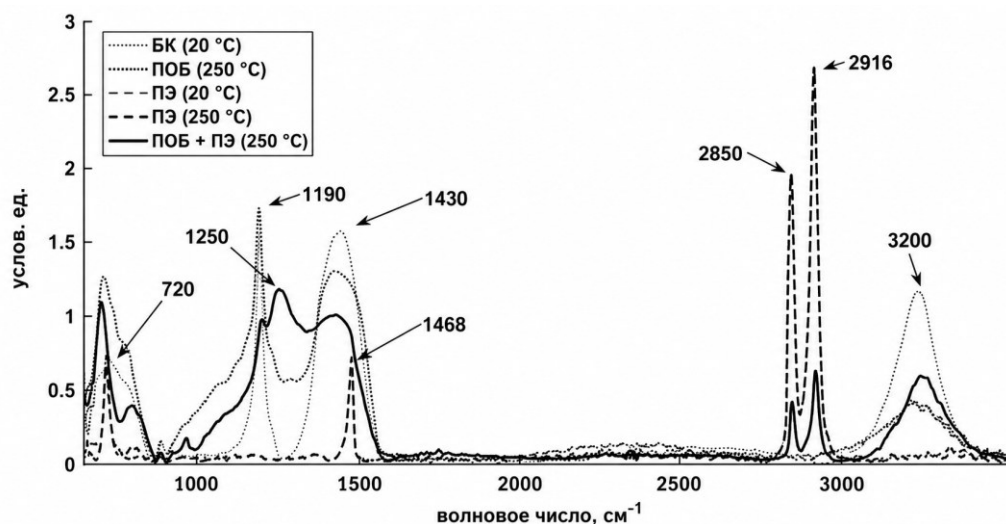


Рисунок 44 – Спектры ИК-Фурье спектроскопии БК, ПЭНП и смеси ПОБ/ПЭНП

Одним из важных эксплуатационных свойств исследуемых гибридных смесей является термостойкость. Поскольку образцы получали в интервале температур 200-250 °С, представляло интерес оценить влияние условий обработки на их термическую стабильность. Установлено, что температура, соответствующая потере 10 % массы ($T_{10\%}$), возрастает с 400 °С для исходного ПЭНП до 460 °С для композиции, полученной при 250 °С (рисунок 45).

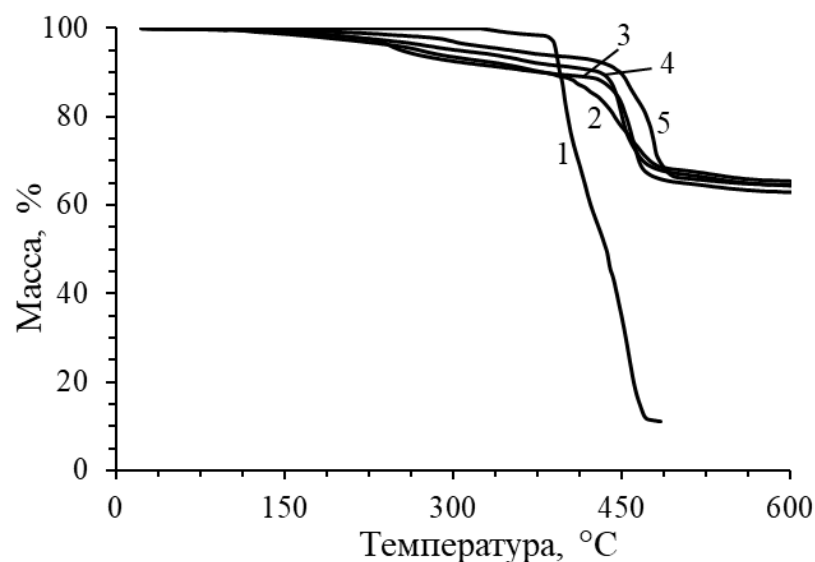


Рисунок 45 – Термостойкость исходного ПЭНП (1) и смесей ПОБ/ПЭНП (72/28 масс. %), полученных при температурах: 2 – 200; 3 – 220; 4 – 235; 5 – 250 °С

Определена горючесть гибридной композиции ПОБ/ПЭНП (72/28) масс. % по величине кислородного индекса, который характеризует минимальную концентрацию кислорода в смеси с азотом, при которой поддерживается горение в заданных условиях испытания. Для исследуемой смеси кислородный индекс (КИ) составил 45 ± 5 . Полученное значение КИ превышает значения, характерные для большинства традиционных полиолефиновых композиций, представленных в литературе.

Полиоксид бора, образующийся в смесевых композициях, существенно подавляет окислительные превращения ПЭНП. Это подтверждается сравнением на рисунке 46 теплового эффекта при термическом воздействии исходного ПЭНП и смеси ПОБ/ПЭНП состава (72/28) масс. %, полученной при 250 °С. Показано, что в интервале 330-420 °С тепловой эффект для исходного ПЭНП составляет 4078 Дж/г, тогда как для смесевой композиции он практически отсутствует и составляет 64 Дж/г. При этом уменьшение теплового эффекта значительно превышает величину, которая могла бы быть обусловлена только снижением содержания ПЭНП в композиции.

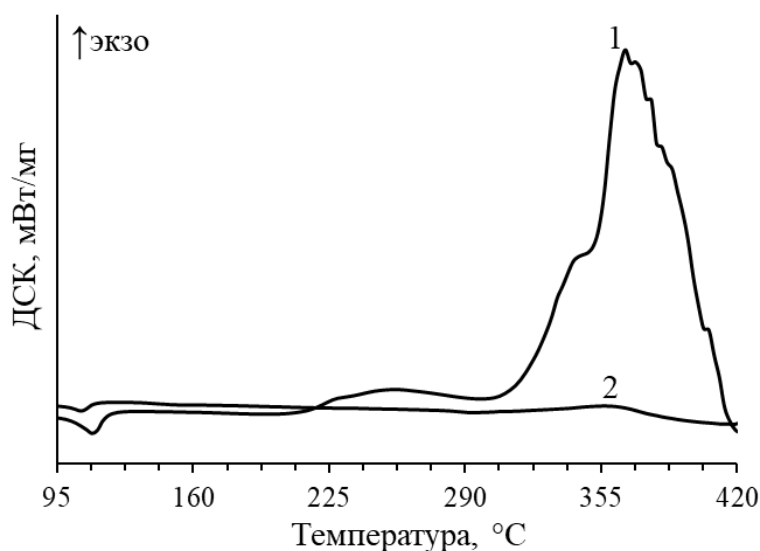


Рисунок 46 – Тепловые эффекты окисления ПЭНП (1) и смеси ПОБ/ПЭНП (72/28) масс. %, полученной при 250 °С (2)

По данным ДСК температурный интервал протекания окислительных процессов остаётся практически неизменным. Это указывает на то, что подавление термоокислительных процессов связано не с изменением химического механизма окисления, а с ограничением диффузии кислорода. Наиболее вероятной причиной является формирование барьерной неорганической фазы ПОБ, затрудняющей поступление кислорода к полиэтиленовой фазе. Данная интерпретация согласуется с результатами СЭМ (рисунок 41), свидетельствующими о преимущественной локализации ПОБ в дисперсной фазе и его присутствии в непрерывной полиэтиленовой матрице, а также с данными термогравиметрического анализа (рисунок 45), указывающими на смещение начала заметной потери массы композиции в область более высоких температур. Такое распределение неорганического компонента способствует ограничению диффузии кислорода, замедлению термоокислительных процессов и существенному снижению их теплового эффекта.

Механические испытания при растяжении показали, что свойства смесей существенно зависят от температуры их получения. Типичные кривые растяжения представлены на рисунке 47.

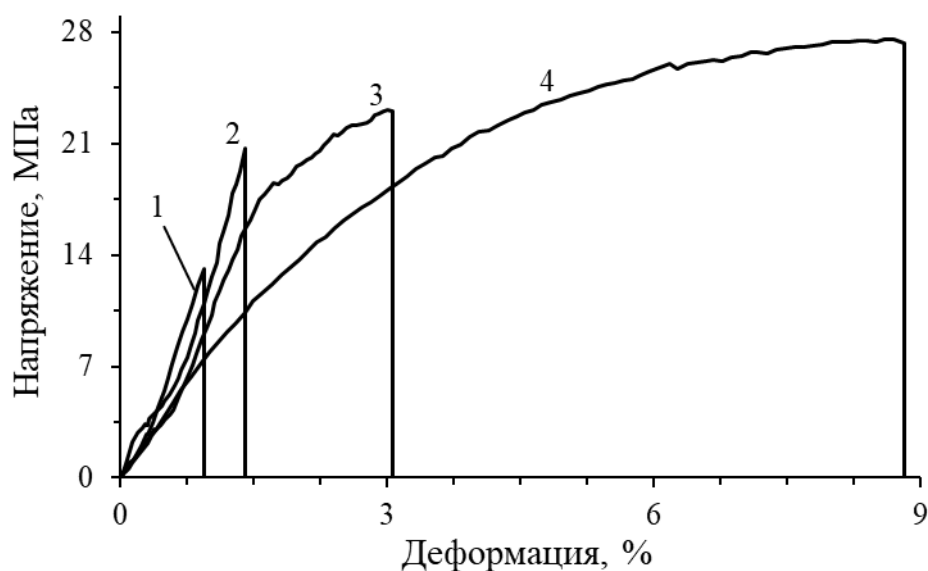


Рисунок 47 – Деформационно-прочностная зависимость образцов ПОБ/ПЭВД (72/28 масс. %), полученных при температурах: 1 – 200; 2 – 220; 3 – 235; 4 – 250 °C

Наиболее высокие значения относительного удлинения при разрыве (ε_p), работы разрушения (A) и предельной прочности (σ_p) наблюдаются для образцов, полученных при 235 и 250 °С (таблица 16). Для образцов, полученных при 200 и 220 °С, характерно хрупкое разрушение, при этом ε_p не превышает 2 %. При повышении температуры экструзионного смешения характер разрушения изменяется от хрупкого к пластическому. Композиция ПОБ/ПЭНП (72/28) масс. %, полученная при 250 °С, характеризуется высоким для данного класса материалов удлинением при разрыве (до 9 %), обусловленным развитием пластической деформации, а также прочностью 28 МПа, что свидетельствует о сохранении деформационных и прочностных характеристик материала при высоком содержании неорганической фазы.

Таблица 16 – Механические характеристики смесей при растяжении ПОБ/ПЭНП (80/20) масс. %

Температура экструзия, °С	Предельная прочность, МПа	Удлинение при разрыве, %	Модуль Юнга, МПа	Работа разрушения, Н·см
200	12,3 ± 3,1	0,9 ± 0,2	2226 ± 485	1 ± 0,57
220	17,3 ± 3,4	1,4 ± 0,03	2306 ± 839	3,1 ± 0,6
235	19,2 ± 4,1	2,9 ± 1,2	1620 ± 130	12,4 ± 4,4
250	26,4 ± 3,9	7,2 ± 1,7	883 ± 99	37,9 ± 13,7

По диаграмме растяжения (рисунок 47) определяли работу разрушения образца, характеризующую энергию, затрачиваемую на разрушение материала. Данный параметр связан с прочностью и удлинением и рассчитывается по формуле [221]:

$$A = \int_0^{\varepsilon_p} \sigma_p(\varepsilon_p) d\varepsilon_p \approx K \cdot \frac{\sigma_p^2}{E}$$

Для образца, полученного при 200 °С, значение ε_p не превышает 2 %, при этом коэффициент K составляет 0,14. Для образца, полученного при 250 °С, ε_p возрастает до 8,8 %, а K – до 0,48.

Коэффициент K представляет собой безразмерную характеристику формы диаграммы «напряжение-деформация». Увеличение K отражает увеличение вклада пластической деформации в процесс разрушения. Это свидетельствует о переходе материала от преимущественно хрупкого к более пластичному механизму разрушения. Таким образом, формирование гетерогенной фазовой структуры в системе ПОБ/ПЭНП (72/28) масс. %, полученной при 250 °С, сопровождается увеличением работы разрушения по сравнению с композициями, полученными при более низких температурах экструзионного смешения.

Повышение прочности при растяжении смесей с ростом температуры смешения может быть связано с несколькими факторами. Во-первых, определённую роль может играть аморфизация полиэтилена, влияющая на деформационную способность смесей. Однако по данным ДСК этот эффект не обнаружен, поскольку температуры плавления ПЭНП и смеси близки и составляют 111,5 и 106,5 °С соответственно, тогда как теплота плавления, отнесенная к содержанию органической фазы, пропорционально уменьшается с -25 Дж/г для ПЭНП до -5 Дж/г для смеси. Во-вторых, определённый вклад могут вносить ориентационные эффекты, возникающие при получении литевых образцов и ранее обнаруженные для аналогичной смеси в работе [191]. Однако по данным СЭМ в настоящей работе они не были обнаружены. В-третьих, наиболее вероятной причиной является увеличение молекулярной массы и степени структурирования компонентов в процессе смешения. Это подтверждается ростом крутящего момента шнеков с увеличением времени смешения при разных температурах (рисунок 48), что свидетельствует о повышении вязкости смеси (рисунок 48, кривые 2-5) вследствие поликонденсации борной кислоты и образования ПОБ. Кроме того, для исходного ПЭНП установлено, что после 35 мин смешения крутящий момент также возрастает (рисунок 48, кривая 1), что связано с образованием связей $C=C$ и последующим структурированием макромолекул. Вклад обоих процессов приводит к увеличению вязкости смеси и, соответственно, к росту крутящего момента.

Следует отметить, что вязкость композиций, содержащих продукт поликонденсации, существенно ниже вязкости чистого ПЭ. Это свидетельствует о том, что ПОБ в данных условиях выполняет функцию смазывающей добавки [189].

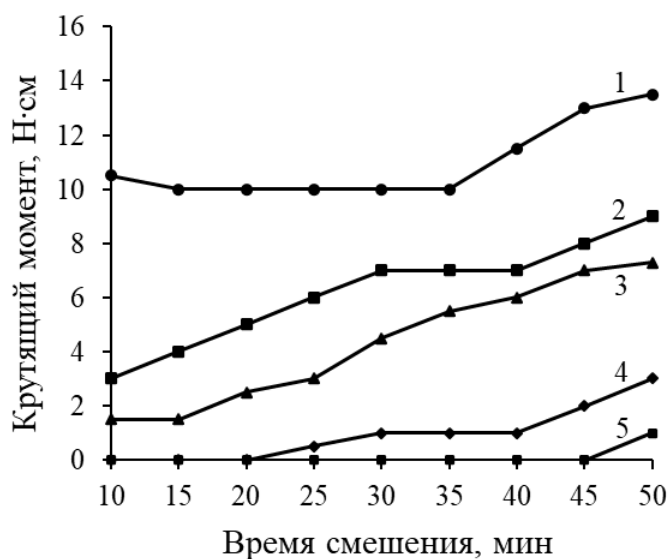


Рисунок 48 – Зависимость крутящего момента на шнеках от времени смешения ПЭНП при 250 °С (1) и смеси БК/ПЭНП (80/20) масс. % при 250 (2), 235 (3), 220 (4) и 200 °С (5)

Наряду с исследованием композиции БК/ПЭНП состава (80/20) масс. %, полученной при различных температурах, были изучены композиции с другим соотношением компонентов – от 60 до 85 масс. % БК. Составы получали при 250 °С, то есть при температуре, при которой ранее было обнаружено аномальное изменение термомеханических свойств.

На рисунке 49 представлены прочностные показатели смесей различного состава. Показано, что уменьшение содержания БК на 10 масс. % сопровождается снижением прочности на 30 %. При дальнейшем уменьшении содержания ещё на 10 масс. % прочность гибридной композиции изменяется незначительно. В то же время повышение содержания БК свыше 80 масс. % приводит к охрупчиванию материала и резкому снижению прочности. Отсутствие аддитивного характера концентрационной зависимости предельной прочности при растяжении подтверждает сделанные выше выводы о получении в смеси ПОБ/ПЭНП (72/28) масс. % гетерогенной фазовой структуры типа «матрица-дисперсия».

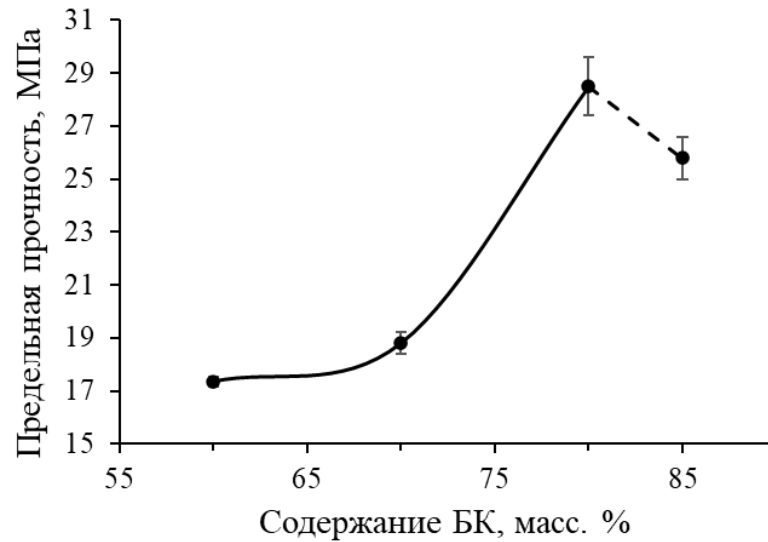


Рисунок 49 – Зависимость предела прочности при растяжении смесей БК/ПЭНП от содержания борной кислоты, полученные при 250 °С в течение 50 мин

Анализ зависимости относительного удлинения при разрыве позволяет предположить, что критическое содержание БК в исходной смеси составляет около 90 масс. %. Экстраполяция полученной зависимости показывает, что при приближении к данному содержанию материал практически утрачивает способность к деформации (рисунок 50).

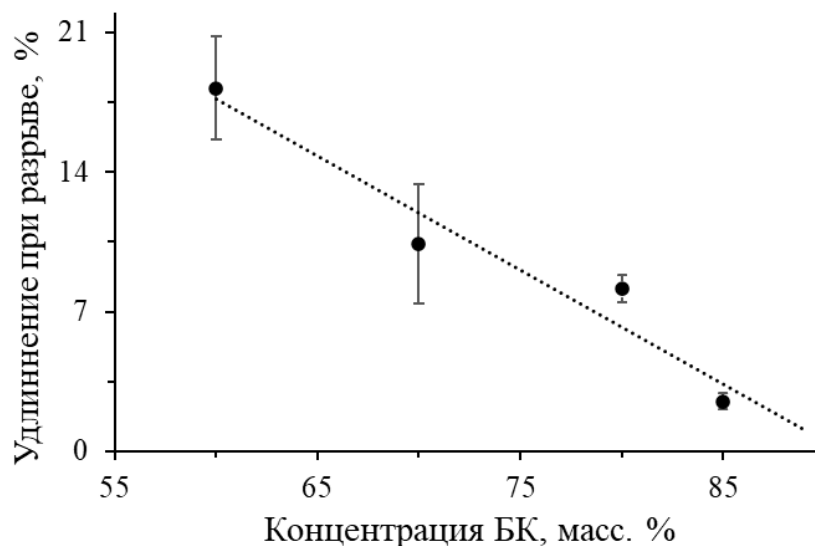


Рисунок 50 – Зависимость предельного удлинения от содержания борной кислоты в смеси БК/ПЭНП (250°С, 50 мин)

Результаты выполненного исследования представлены в работе [222].

3.2 Гибридные смеси на основе низкомолекулярного полифосфата аммония

3.2.1 Композиции с СЭВА33

Соотношение компонентов в композициях ПФА с СЭВА, содержащим 33 масс. % ВАц (СЭВА33), подбирали таким образом, чтобы обеспечить максимально возможную стойкость к пламени материала при сохранении его способности к деформации под нагрузкой без разрушения. По результатам предварительных исследований деформационно-прочностных свойств и горючести состав исследуемой гибридной композиции был определён как 80 масс. % ПФА и 20 масс. % СЭВА33.

Особое внимание уделяли температуре экструзионного смешения компонентов в диапазоне 200-250 °С, превышающем температуры текучести СЭВА и промышленного ПФА. В связи с этим до смешения компонентов было исследовано влияние сдвигового воздействия на термомеханические свойства исходного СЭВА (рисунок 51а). Для ПФА, поскольку его экструзионная обработка в аналогичном режиме невозможна, термомеханические свойства определяли после термической обработки при соответствующих температурах с целью оценки влияния нагрева без сдвигового воздействия (рисунок 51б).

Показано, что термомеханические свойства органической фазы (рисунок 51а) практически не изменяются, тогда как после термической обработки ПФА образуется несколько фракций, различающихся температурами размягчения и текучести (рисунок 51б). При этом с повышением температуры обработки эти значения уменьшаются. Вероятной причиной этого является химические превращения ПФА, прежде всего деполимеризация полифосфатной цепи с образованием фракций различного состава и молекулярной массы. Полученный результат согласуется с данными работ [159, 182, 223] и указывает на то, что деполимеризация фосфатной цепи возможна и может приводить к образованию полифосфатов аммония с температурой стеклования до -95 °С.

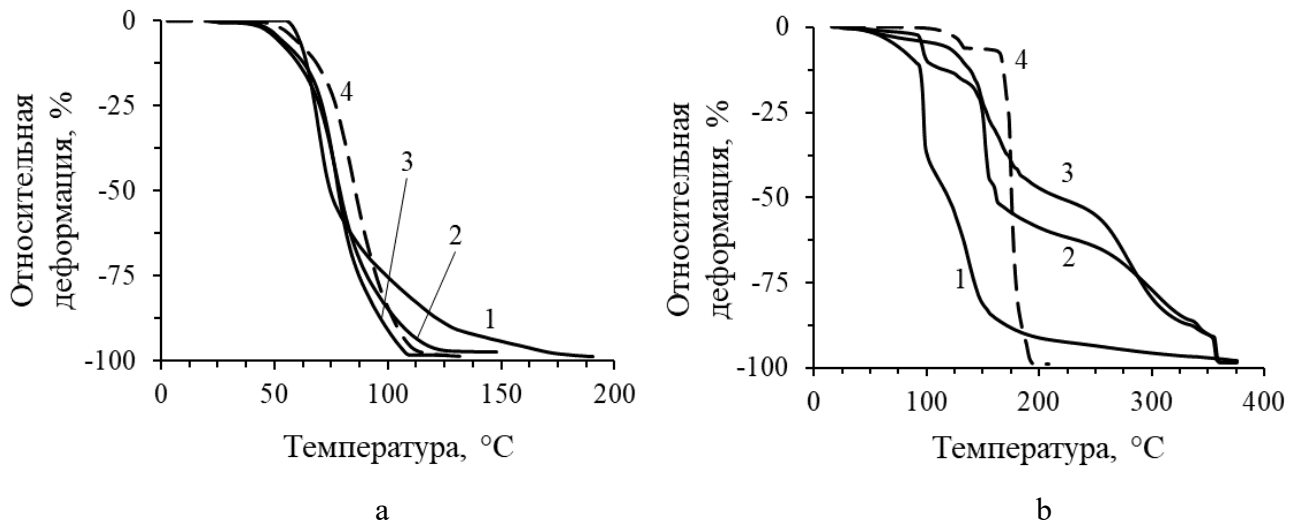


Рисунок 51 – Термомеханические свойства СЭВА33 после экструзионного смешения (а) и ПФА после термической обработки (б). Температура процессов: 1 – 250; 2 – 230; 3 – 200; 4 – 20 °С

Проведены термомеханические исследования смеси ПФА/СЭВА состава (80/20) масс. %, полученной методом экструзии при различных температурах (рисунок 52). Установлено, что с повышением температуры смешения температура текучести ($T_{\text{текуч}}$) возрастает, тогда как температура размягчения ($T_{\text{размяг}}$) практически не изменяется и остаётся близкой к $T_{\text{размяг}}$ органической фазы СЭВА33 (таблица 17).

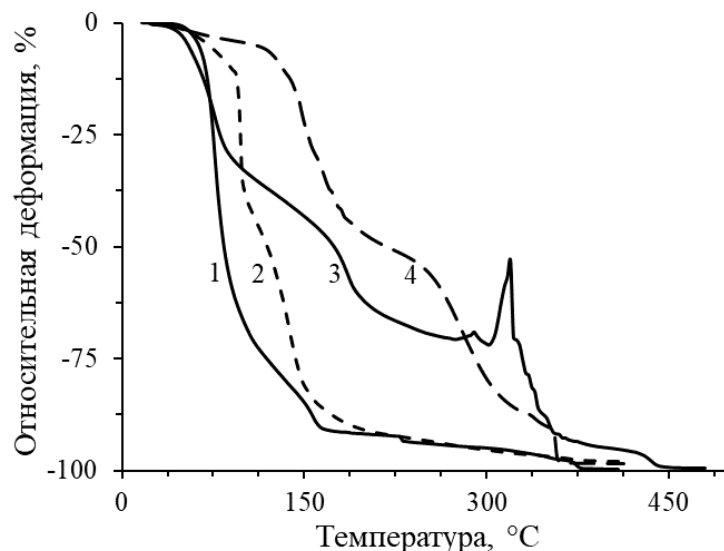


Рисунок 52 – Термомеханические свойства ПФА после обработки 200 °С (4), 250 °С (2) и смесей ПФА/СЭВА (80/20) масс.%, полученных при 200 °С (1) и 250 °С (3)

Таблица 17 – Термомеханические свойства компонентов и смесей ПФА/СЭВА

Состав, масс. %	$T_{\text{экструзии}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{размят}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{текуч}}, ^\circ\text{C}$	ΔT
ПФА	—	180	190	10
СЭВА	—	80	110	30
ПФА/СЭВА33, (80/20)	200	56,2	161,8	105,8
	230	46,7	214,9	168,2
	250	56,3	440,7	384,4

Полученные результаты можно объяснить рядом последовательно протекающих химических превращений: удалением аммонийных групп, сопровождающимся выделением аммиака в процессе смешения; образованием фосфатных групп; деструкцией полифосфатной цепи и последующей конденсацией образующихся фрагментов с формированием более разветвлённых Р-О-Р структур. Совокупность этих процессов, по-видимому, приводит к повышению температуры текучести расплава.

Методом рентгенодифракционного анализа исходного ПФА и смесей ПФА/СЭВА состава (80/20) масс. %, полученных при 200, 230 и 250 °С, установили образование новых кристаллических фаз во всех исследованных температурных режимах. Следует учитывать, что СЭВА представляет собой аморфно-кристаллический полимер с низкой степенью кристалличности, не превышающей 10 %, поэтому полученные дифрактограммы в основном отражают структурные изменения фосфатной составляющей. При этом дифрактограмма исходного промышленного ПФА не соответствует ни одному из библиотечных образцов, представленных в SmartLab Studio II, что позволяет рассматривать его как смесь нескольких фосфатных фаз.

На рисунках 53 и 54 представлены дифрактограммы смесей ПФА/СЭВА (80/20) масс. % и исходного ПФА, полученные при 200, 230 и 250 °С.

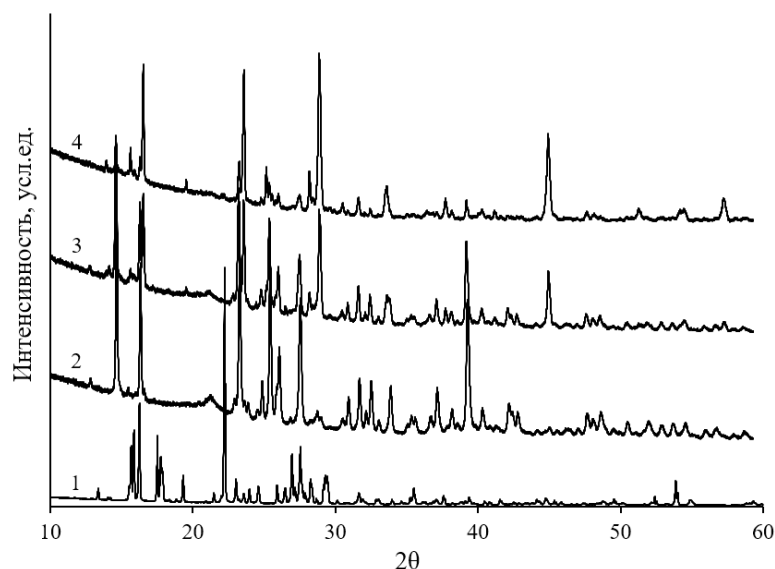


Рисунок 53 – Дифрактограммы ПФА (1) и смесей ПФА/СЭВА (80/20) масс.%, полученных экструзией при 200 °С (2), 230 °С (3) и 250 °С (4)

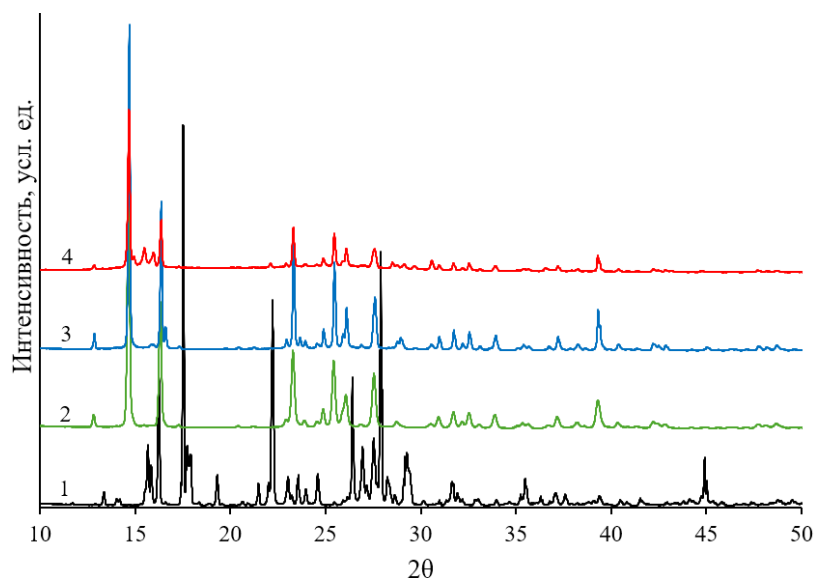
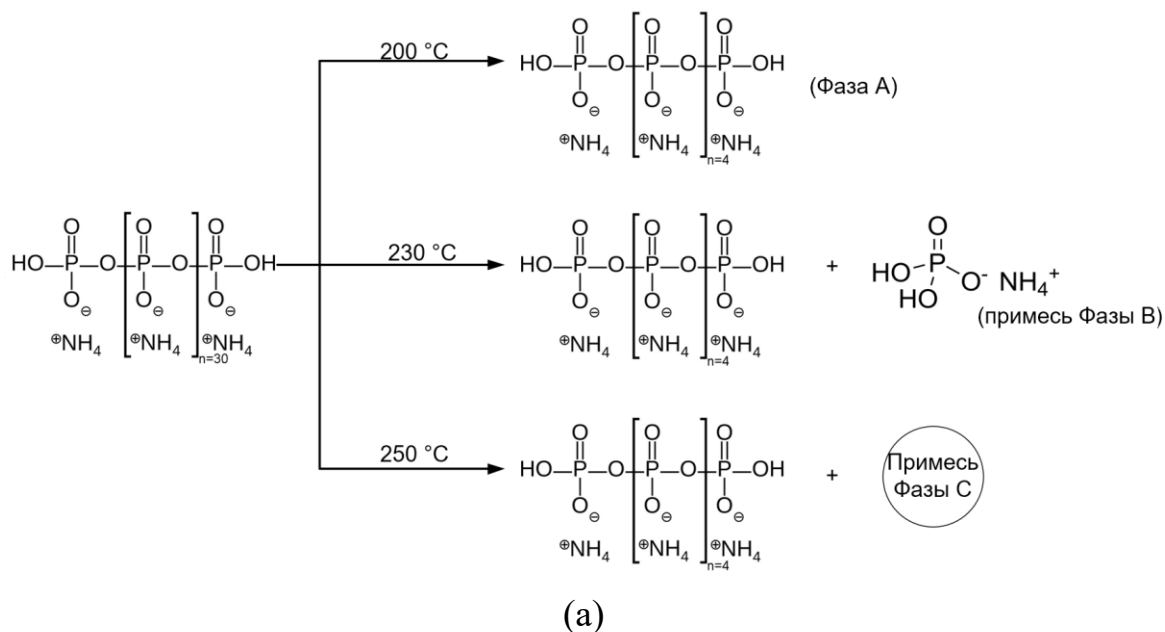


Рисунок 54 – Дифрактограммы исходного (1) и термически обработанного ПФА при 200 °С (2), 230 °С (3), 250 °С (4)

Анализ дифрактограмм показал образование трёх фаз, условно обозначенных как А, В и С. По данным сопоставления с базой ICSD, фаза А соответствует цепному полифосфату аммония (ammonium catena-polyphosphate, $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_4$), а фаза В – моноаммонийфосфату (ammonium dihydrogen phosphate, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Рефлексы фазы С имеют низкую интенсивность, что не позволяет установить её природу.

Наблюдаемые химические превращения ПФА и связанные с ними изменения кристаллической структуры смесевых композиций схематически представлены на рисунке 55.



200 °C	230 °C	250 °C
ПФА/СЭВА → Фаза А	→ Фаза А + Фаза В →	→ Фаза В + примесь Фазы А

(b)

Рисунок 55 – Схемы химического превращения ПФА (a) и изменения кристаллической структуры смесевых композиций (b)

Таким образом, термическая обработка ПФА и смеси ПФА/СЭВА приводит к деполимеризации полифосфатной цепи и образованию более короткоцепных фосфатных структур, включая тетрамер фосфата ($n = 4$) и фазу монофосфат аммония. Это подтверждается сопоставлением дифрактограммы монофосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ со спектром смеси ПФА/СЭВА, полученной экструзионным смешением при 250 °C (рисунок 56).

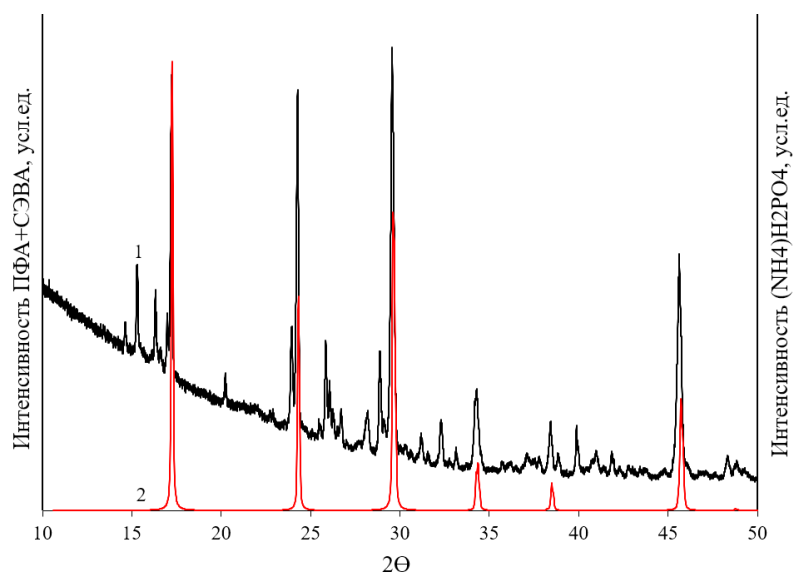


Рисунок 56 – Дифрактограммы образца ПФА/СЭВА33 (80/20) масс. % (1), полученного при 250°C и химического соединения $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (2) из базы данных кристаллических структур неорганических веществ (28154-ICSD)

Дополнительным подтверждением превращений ПФА в процессе смешения и образования новых кристаллических фаз служат результаты ИК-спектроскопии исходного ПФА и смеси ПФА/СЭВА, представленные на рисунке 57.

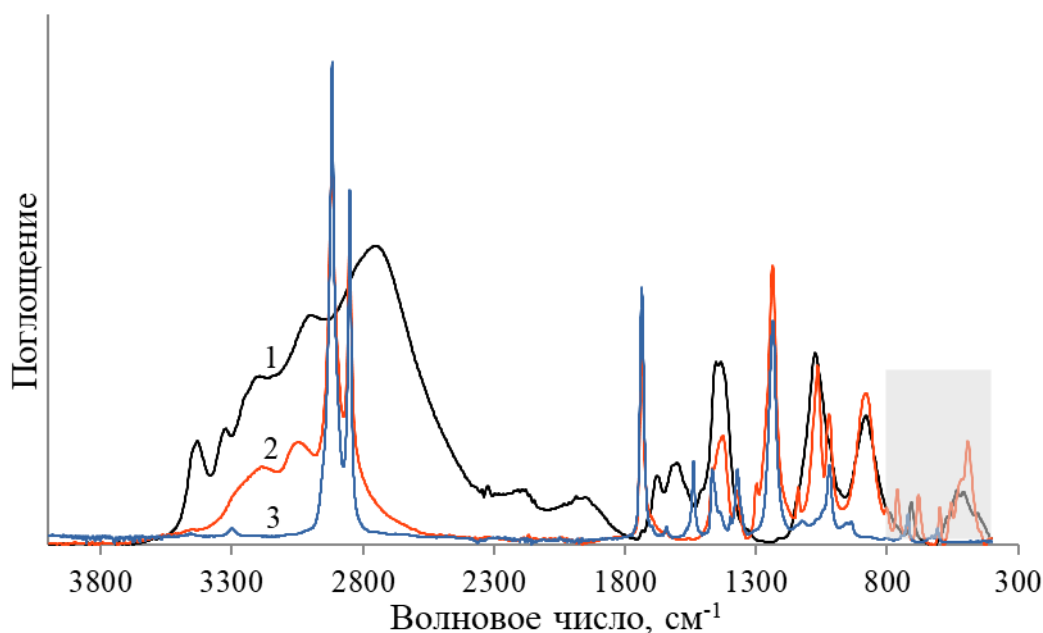


Рисунок 57 – ИК-спектры ПФА (1), смеси ПФА/СЭВА, полученные при 230°C (2) и СЭВА (3)

В области $800\text{--}400\text{ см}^{-1}$ изменения ИК-спектров позволили сделать вывод о перестройке кристаллической структуры ПФА. Этот вывод основан на изменении полос поглощения, связанных с колебаниями связей Р-О-Р. Симметричные валентные колебания Р-О-Р, обычно наблюдаемые в диапазоне $700\text{--}750\text{ см}^{-1}$, чувствительны к величине угла Р-О-Р и конформации полифосфатной цепи, поэтому их смещение указывает на изменение геометрии полифосфатного остова. Кроме того, область ниже 600 см^{-1} , включающая полосы в интервале $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$, в том числе деформационные колебания О-Р-О, характеризует колебания кристаллической решётки и может рассматриваться как спектральный отпечаток кристаллической фазы. Изменение конфигурации полос поглощения в области $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ указывает на превращение ПФА в новую полиморфную фазу с иной симметрией и упаковкой элементарной ячейки.

Морфологию фазовой структуры смесей исследовали методом сканирующей электронной микроскопии в обратнорассеянных электронах (рисунок 58). По данным СЭМ установлено, что смеси имеют структуру типа «матрица-дисперсия», при этом распределение дисперсных частиц по размерам различается в зависимости от температуры смешения (рисунок 59). Видно, что в системах, полученных при различных температурах экструзии, наблюдается бимодальное распределение дисперсной фазы по размерам. Это может указывать на двустадийный характер фазового распада в процессе сшивки ПФА, обусловленный снижением скорости массопереноса к центрам зародышеобразования фазовых структур [224]. При повышении температуры экструзии возрастает объёмная доля, формирующейся дисперсной фазы: $\varphi = 0,43$ для температуры 200 °C , $\varphi = 0,55$ для температуры 230 °C и $\varphi = 0,73$ для температуры 250 °C . Такое влияние температуры на объёмную долю формирующейся гетерогенной структуры согласуется с тем, что система характеризуется фазовой диаграммой аморфного расслоения с нижней критической температурой смешения. При повышении температуры от 200 до 250 °C средний размер мелкодисперсной фазы возрастает почти в 3 раза – с $0,75$ до 2 мкм .

В то же время средний размер крупной дисперсной фазы, напротив, уменьшается с 20 до 15 мкм, хотя максимальные размеры отдельных областей достигают 80 мкм. Важно, что система, полученная при 230 °С (рисунок 58b), характеризуется наиболее мелкой фазовой структурой: размер фаз не превышает 40 мкм, а средний размер крупной дисперсной фазы составляет 7,5 мкм, что является минимальным значением среди исследуемых образцов (рисунок 59b).

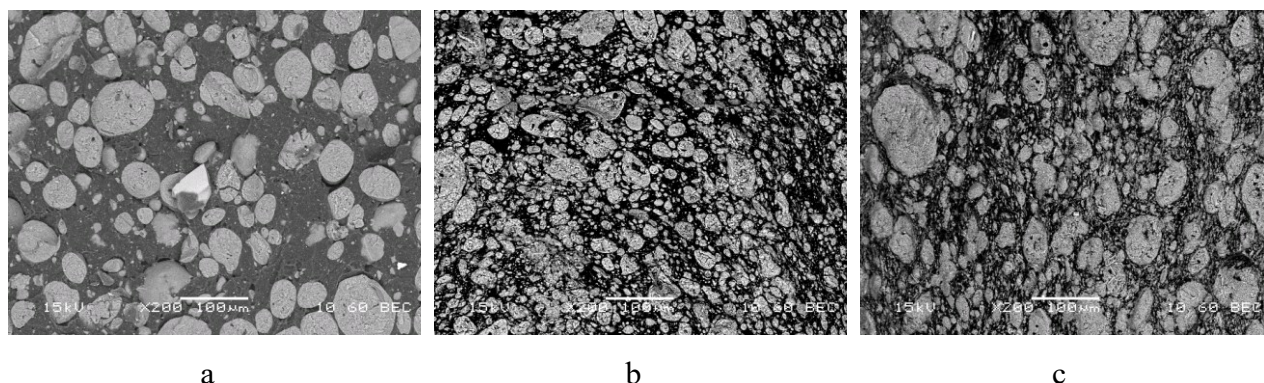


Рисунок 58 – СЭМ-изображения фазовой структуры в обратно отраженных электронах систем ПФА/СЭВА (80/20) масс. %, полученных при температурах 200 (a), 230 (b) и 250 °С (c)

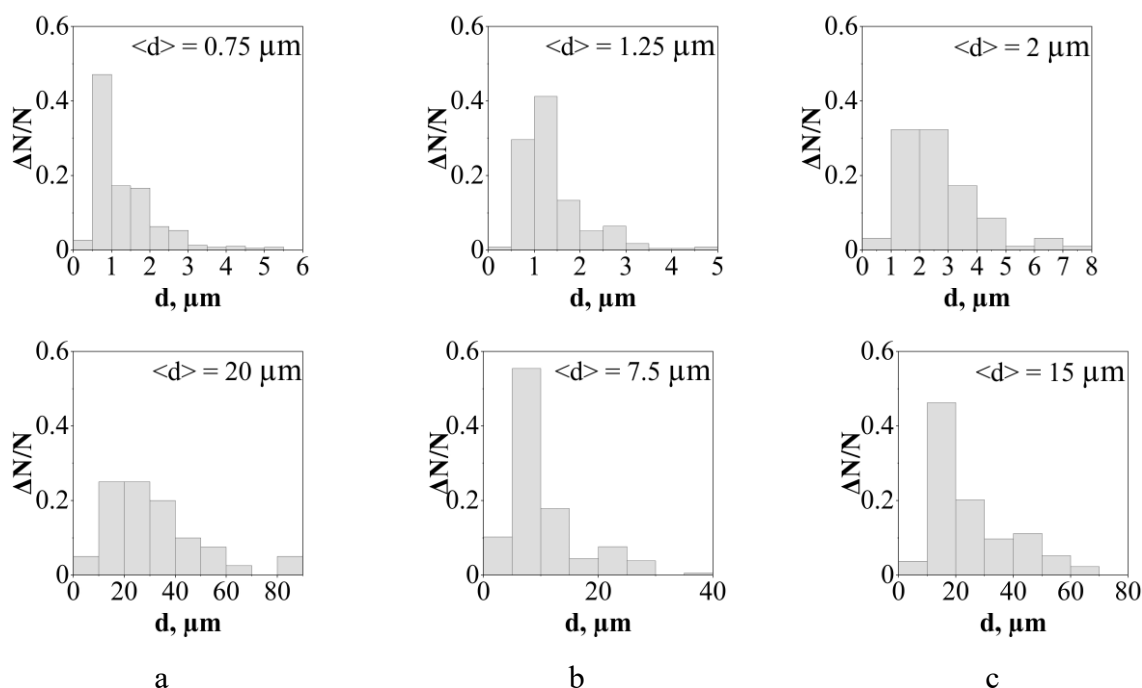


Рисунок 59 – Распределение частиц по размерам систем ПФА/СЭВА (80/20) масс. %, полученных при температурах 200 (a), 230 (b) и 250 °С (c)

По данным энергодисперсионной спектроскопии (рисунок 60), дисперсные фазы содержат фосфор и азот при низком содержании углерода. С учётом светлого контраста в обратнорассеянных электронах, указывающего на более плотные кристаллические образования, можно заключить, что дисперсная фаза представляет собой область, обогащённую ПФА в форме, соответствующей температуре смешения.

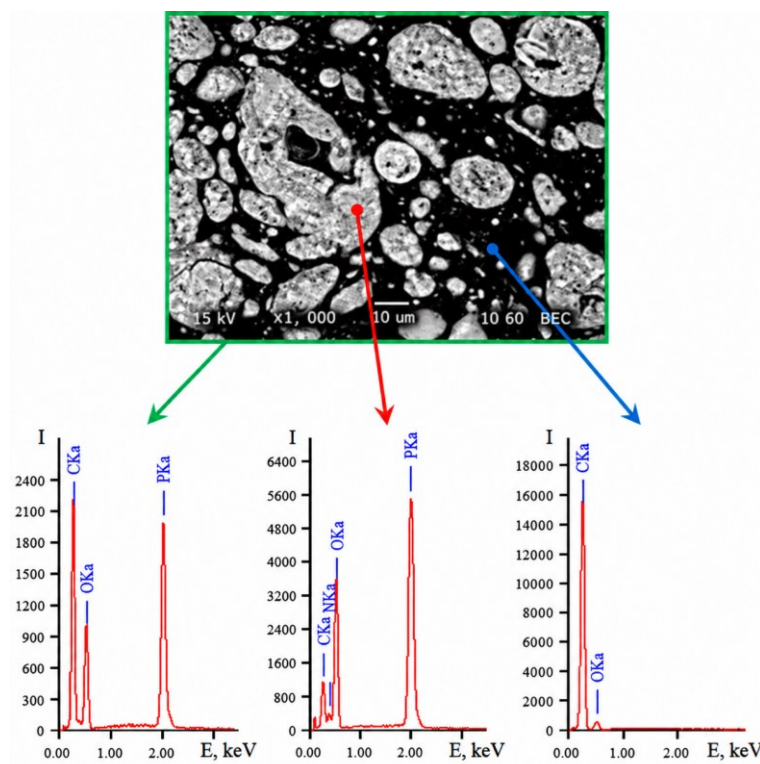


Рисунок 60 – СЭМ-изображение смеси ПФА/СЭВА полученной при 230 °С и спектры характеристического рентгеновского излучения: общий, дисперсных частиц и матрицы

Для выявления возможных химических превращений при экструзионном смешении компонентов исследуемой системы ПФА/СЭВА использовали ИК-микроскопию. На рисунке 61 представлены ИК-спектры исходных образцов ПФА (жёлтый спектр) и СЭВА (зелёный спектр). Следует отметить, что они соответствуют литературным данным для этих компонентов и содержат характерные полосы поглощения [225-228].

Так, в ИК-спектре СЭВА наблюдаются полосы валентных и деформационных колебаний связи С-Н (область 3000-2800 см^{-1} , а также полосы 1467, 1371 и 720 см^{-1}), полосы валентных колебаний карбонильной группы С=О при 1737 см^{-1} и связи С-О при 1238 и 1020 см^{-1} , характерные для ацетатной группы. ИК-спектр ПФА содержит широкую полосу валентных колебаний N-H аммонийной группы NH_4^+ в области 3300-2700 см^{-1} , а также полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей Р=О, Р-О и Р-О-Р, характерных для полифосфатов (1246, 1100-1000 и 900-800 см^{-1} соответственно).

На микрофотографии поверхности смесового образца ПФА/СЭВА, полученной с помощью ИК-микроскопа (рисунок 61), как и на СЭМ-изображениях (рисунок 58), видна гетерогенная структура типа «матрица-дисперсия». ИК-спектры смесового образца регистрировали в различных точках поверхности, соответствующих матрице (тёмная область на микрофотографии, красный спектр на рисунке 61) и дисперсной фазе (светлая область, синий спектр). Установлено, что спектр матрицы по ряду полос близок к спектру СЭВА, тогда как спектр дисперсной фазы – к спектру ПФА. Вместе с тем оба спектра претерпевают существенные изменения по сравнению со спектрами исходных компонентов. Наиболее важным из них является появление интенсивных полос поглощения, которые могут быть отнесены к амидным группам $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{R}'$: полосы в области 3274 см^{-1} , а также при 1650 и 1543 см^{-1} (на Рисунке 61 выделены серыми зонами). Установлено, что эти полосы появляются после 50 мин смешения, тогда как после 10 и 30 мин они отсутствуют. Известно, что ацетатные группы способны вступать во взаимодействие с аммонийными группами при выделении аммиака с образованием амидной связи [229, 230]. В соответствии с этим наблюдаемые изменения ИК-спектров смесовых композиций могут быть связаны с образованием амидных групп и последующим возникновением водородных связей между N-H-фрагментами и PO_3^{2-} фосфатной цепи [231]. При этом остатки преобразованного ПФА сохраняются в виде дисперсной фазы в матрице, сформированной преобразованным СЭВА.

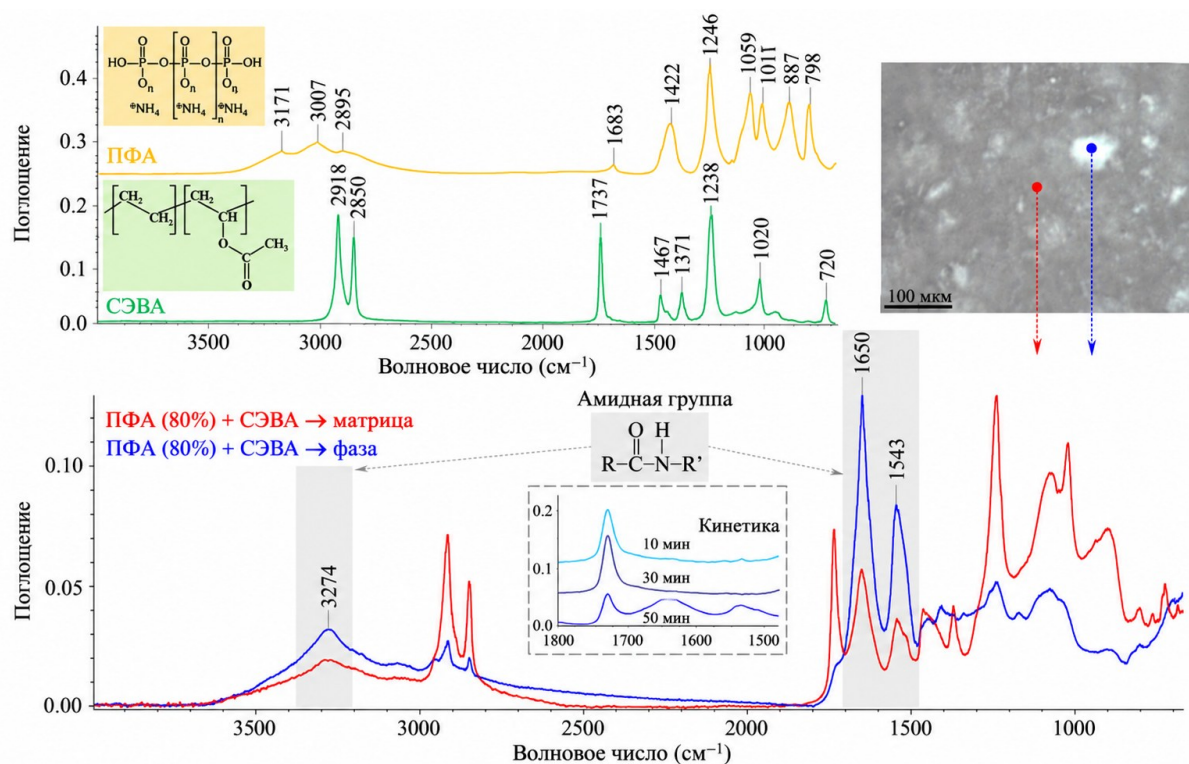


Рисунок 61 – ИК-спектры образцов ПФА (желтый спектр) и СЭВА (зеленый спектр), а также спектры их смеси ПФА(80%)+СЭВА, полученные при 230 °С, в различных точках поверхности образца в соответствии с микрофотографией: красный спектр – матрица, синий спектр – фаза.

Термостойкость оценивали по температуре начала потери массы (T_{loss}), которую определяли как точку отклонения ТГ-кривой от исходного горизонтального участка. Термостойкость смеси ПФА/СЭВА определяли после экструзии при 250 °С (рисунок 62, кривая 3). Установлено, что для исходного СЭВА33 (рисунок 62, кривая 1) значение T_{loss} составляет 230 °С, тогда как для смеси ПФА/СЭВА – 210 °С. Снижение этого параметра для смеси, вероятно, связано с удалением аммонийных групп ПФА. При этом полученное значение превышает соответствующий параметр для ПФА как в исходном состоянии (рисунок 62, кривая 4), так и после термообработки (рисунок 62, кривая 5).

Анализ термогравиметрических данных показывает, что СЭВА не проявляет выраженной способности к коксообразованию. Даже при введении 80 масс. % ПФА количество твердого остатка смеси при 651 °С не превышает 2,7 %.

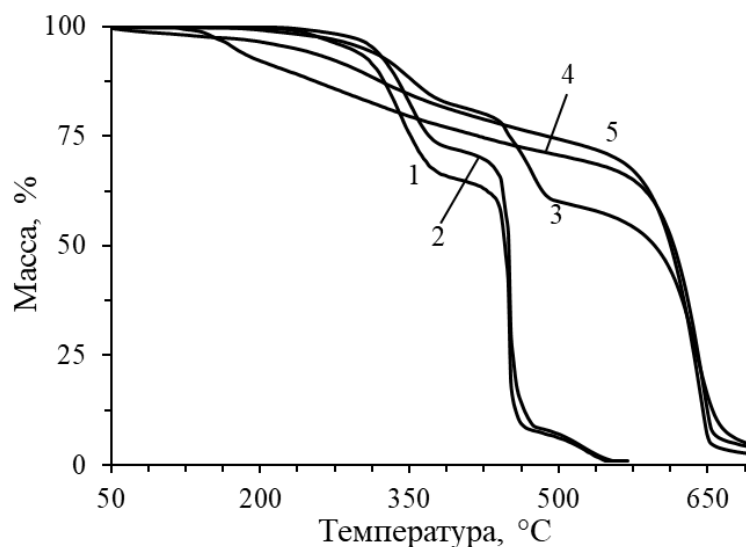


Рисунок 62 – Термостойкость исходных компонентов и смеси: 1 – СЭВА; 2 – СЭВА после экструзии; 3 – ПФА/СЭВА (80/20) масс. %; 4 – ПФА; 5 – ПФА после термообработки

Калориметрические измерения (рисунок 63) показали, что тепловой эффект окисления органической фазы (кривая 1) в смесевых композициях (кривая 2), рассчитанный в пересчёте на массу СЭВА, уменьшается с 917 до 296 Дж/г, то есть в 3,1 раза. Это свидетельствует о существенном снижении теплового эффекта окисления органической фазы. По-видимому, данный эффект связан не с прямым химическим ингибированием, поскольку температурная область 445-480 °C процесса изменяется незначительно, тогда как величина теплового эффекта резко уменьшается, что позволяет предположить об изменении условий протекания окислительных процессов в присутствии ПФА. Наиболее вероятно, что при термическом превращении ПФА формируется фосфатная неорганическая фаза выполняющая роль барьерного слоя и затрудняющая доступ кислорода к СЭВА.

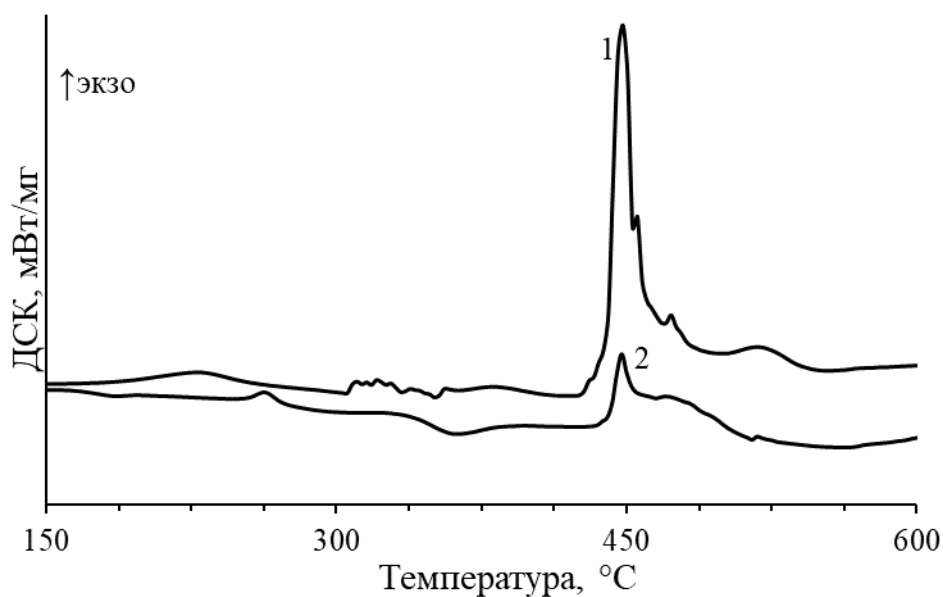


Рисунок 63 – ДСК-кривые: СЭВА (1) и смеси ПФА/СЭВА (80/20) масс. % (2)
после экструзии при 250 °С

Механические характеристики образцов в форме лопаток исследовали при растяжении. Независимо от температуры формования все образцы сохраняли высокую деформационную способность (рисунок 64). Типичные деформационно-прочностные кривые при растяжении исследуемых композиций представлены на рисунке 65. Видно, что образец, экструдированный при 230 °С, характеризуется аномально высоким значением предельной деформации. При этом предельное напряжение у него примерно в 2 раза ниже, чем у систем, полученных при 200 и 250 °С.



Рисунок 64 – Гибкость образцов ПФА/СЭВА (80/20) масс. % при комнатной температуре

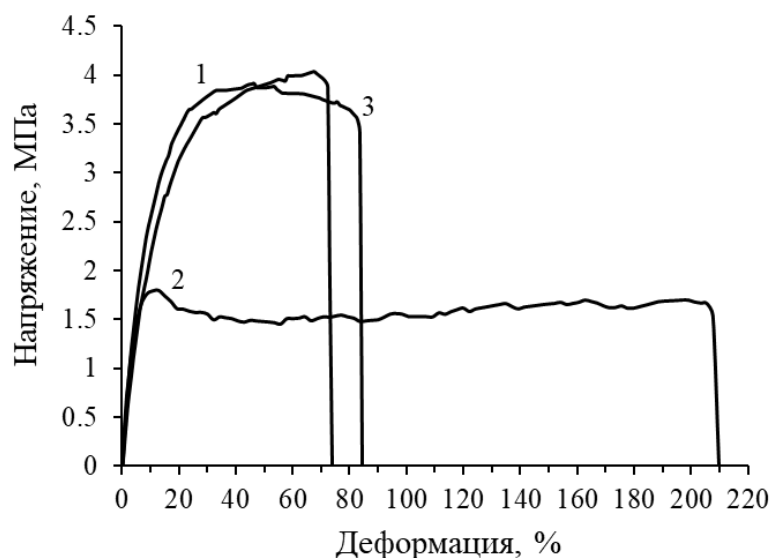


Рисунок 65 – Диаграммы растяжения смесей ПФА/СЭВА состава (80/20) масс. %, полученных при температурах: 1 – 200 °С, 2 – 230 °С, 3 – 250 °С

Значения физико-механических параметров образцов, полученных при различных температурах экструзии, приведены в таблице 18, где указаны средние значения характеристик и стандартные отклонения, рассчитанные по результатам испытаний пяти образцов для каждой температуры.

Таблица 18 – Механические характеристики при растяжении смесей ПФА/СЭВА 80/20 масс. %

Температура экструзии, °С	Предельная прочность, МПа	Удлинение при разрыве, %	Модуль Юнга, МПа	Работа разрушения, Н·см
200	$3,8 \pm 0.1$	$60,7 \pm 17.1$	$46,3 \pm 4.5$	$60,5 \pm 21.3$
230	$1,8 \pm 0.2$	$213,1 \pm 30.8$	60 ± 18.6	$116,7 \pm 20.5$
250	$3,6 \pm 0.4$	$70,3 \pm 3.5$	$35,1 \pm 2.8$	$62,7 \pm 10.2$

Показано, что в исследованном диапазоне температур экструзии прочность при растяжении составляет 1,8-3,8 МПа, в то время как прочность исходной СЭВА33 составляет 3,0 МПа. При этом предельное удлинение исследуемых гибридных композиций достигает 213 % (рисунок 65, таблица 18).

Аномально высокое удлинение образца смеси ПФА/СЭВА, экструдированного при 230 °С, объясняется меньшим размером частиц кристаллизующейся фазы ПФА по сравнению с образцами, полученными при других температурах экструзии (рисунок 58). Это снижает эффективность армирования матрицы СЭВА и, как следствие, способствует её большей деформируемости [101, 232, 233].

Горючесть полученного материала оценивали по величине кислородного индекса (КИ) для образцов смесевой композиции ПФА/СЭВА33 с соотношением (80/20) мас. %. Установлено, что значение КИ составляет 55, а время горения, определяемое как интервал от момента зажигания образца до его самопроизвольного затухания, равно 111 ± 12 с. При этом величина КИ и время горения в пределах погрешности не зависят от температуры смешения. Поэтому испытания на определение КИ проведены на образцах, полученных при 230 °С. Для подтверждения корректности измерений дополнительно был определён КИ для ПЭВД, используемого в разделе 3.1, который составил 23. Это значение согласуется с литературными данными [234]. Следует отметить, что в процессе горения у исследуемого материала отсутствует каплепадение и сохраняется форма образца, что может рассматриваться как важное преимущество для термопластичного полимерного материала. На рисунке 66 приведены фотоизображения процесса горения и образца после испытаний.

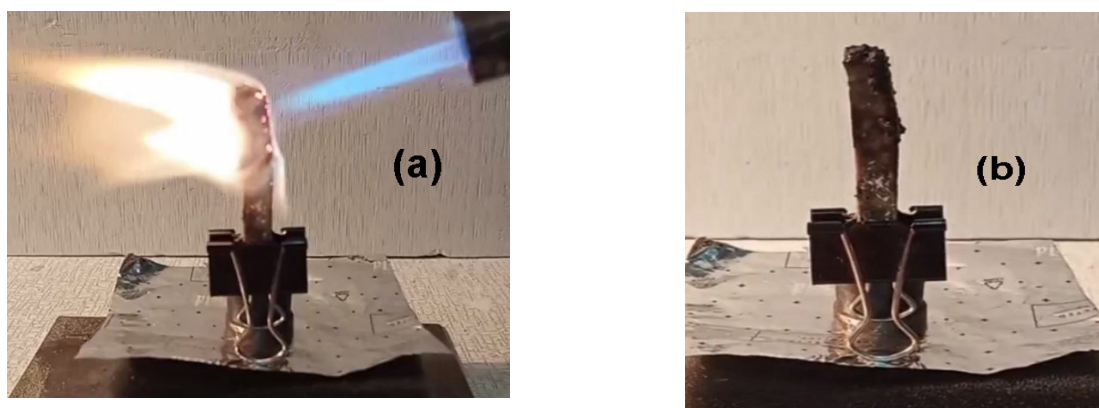


Рисунок 66 – Образец ПФА/СЭВА33 состава (80/20) масс. % в пламени горелки (a) и после удаления огня (b)

Результаты выполненного исследования представлены в работе [235].

3.2.2 Композиции с СЭВА28

Для сопоставления были получены смеси ПФА с СЭВА с различным содержанием винилацетатных звеньев. В качестве второго органического компонента использовали СЭВА с ВАц 28 масс. % (СЭВА28). Предварительные испытания показали, что для данной системы зависимость механических свойств от температуры смешения имеет характер, противоположный наблюдаемому для композиции на основе СЭВА33, что описано в разделе 3.2.1. В частности, при 230 °С предельная деформация минимальна и составляет 17,7 %, тогда как максимальное значение прочности достигается при 200 °С. Поэтому дальнейшее исследование влияния содержания ВАц в СЭВА проводили для смесей, полученных при 200 °С. При этой температуре изучали влияние соотношения компонентов на свойства гибридного материала.

Смеси ПФА/СЭВА получены при содержании ПФА от 60 до 80 мас. %. На рисунке 67 представлено влияние сдвигового воздействия при температуре 200 °С на СЭВА28 до (кривая 1) и после экструзионного смешения (кривые 2), а также и ПФА до и после термической обработки, данные для которого были получены ранее (кривые 3 и 4). По полученным данным видно, что для СЭВА28 температура начала размягчения изменяется незначительно, тогда как температура текучести и характер деформации после экструзии претерпевают изменения. Существенное изменение характера термомеханической кривой ПФА после термической обработки, как было установлено ранее (рисунок 54), связано с частичной деполимеризацией полифосфатной цепи и образованием смеси фракций с различной молекулярной массой.

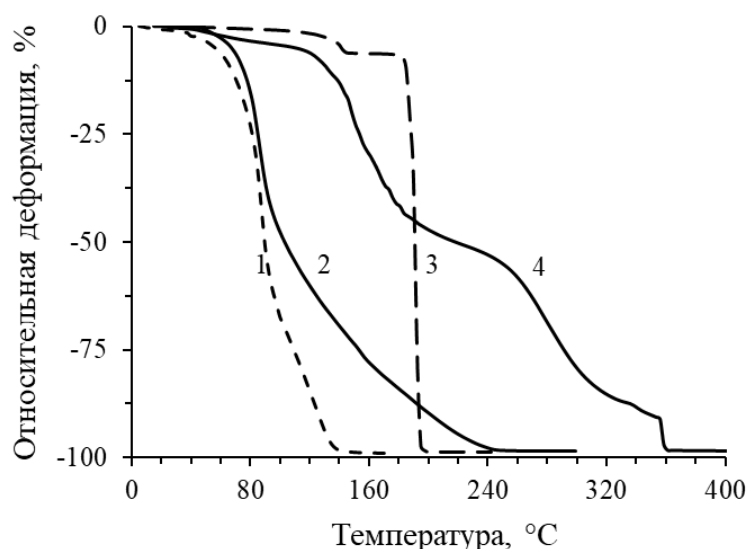


Рисунок 67 – Термомеханические кривые СЭВА и ПФА после термической обработки:

1 – СЭВА; 2 – СЭВА после экструзии; 3 – ПФА; 4 – ПФА после печи

По данным термомеханического анализа смеси ПФА/СЭВА28 с содержанием 60 и 80 масс. % ПФА характеризуются близкими температурами начала размягчения, что указывает на определяющий вклад органической фазы на начальном этапе. Увеличение содержания от 60 до 80 масс. % приводит к росту деформации и расширению интервала термомеханического перехода (ΔT), что может быть связано с вкладом фаз, характеризующихся различным термомеханическим поведением (рисунок 68, таблица 19).

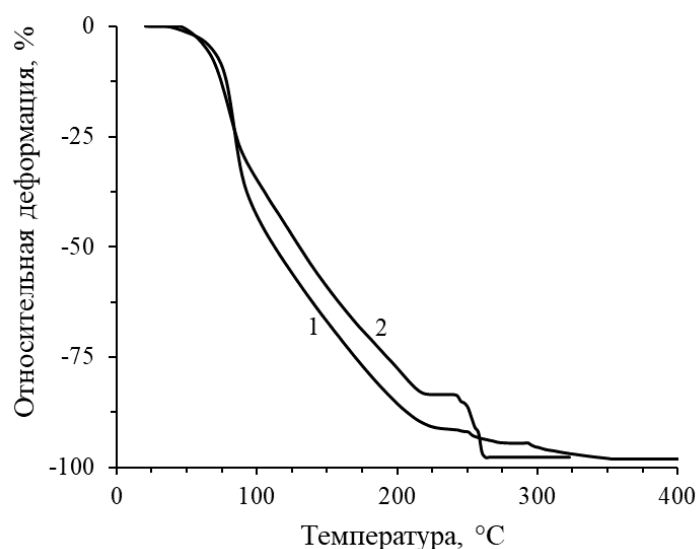


Рисунок 68 – Термомеханические зависимости гибридных смесей с 60 масс. % (1) и 80 масс. % (2) содержанием ПФА

Таблица 19 – Термомеханические свойства смесей после экструзии

Состав, масс. %	T _{экструзии} , °C	T _{разм} , °C	T _{тек} , °C	ΔT
ПФА	–	180	190	10
СЭВА	–	56,6	135,8	79,2
ПФА/СЭВА28, 60/40	200	63,9	265,4	201,5
ПФА/СЭВА28, 80/20		69,4	362,1	292,7

Полученные результаты (рисунок 68, таблица 19) согласуются с данными, полученными ранее для композиций с СЭВА33 (рисунок 52, таблица 17). Это указывает на влияние химических превращений ПФА в процессе смешения на термомеханические свойства гибридной смеси. На основании этих данных можно выделить два возможных направления трансформации. Первое связано с частичным деаммонированием полифосфатной цепи и образованием Р-ОН групп.

Второе направление связано с предполагаемым механизмом автокаталитической деполимеризации фосфатной цепи под действием протонов концевых групп с последующей конденсацией фосфатных фрагментов, что способно приводить к образованию более разветвленных или сшитых Р-О-Р структур [166, 236] и, как следствие, к повышению температуры текучести. Схема возможных превращений представлена на рисунке 69.

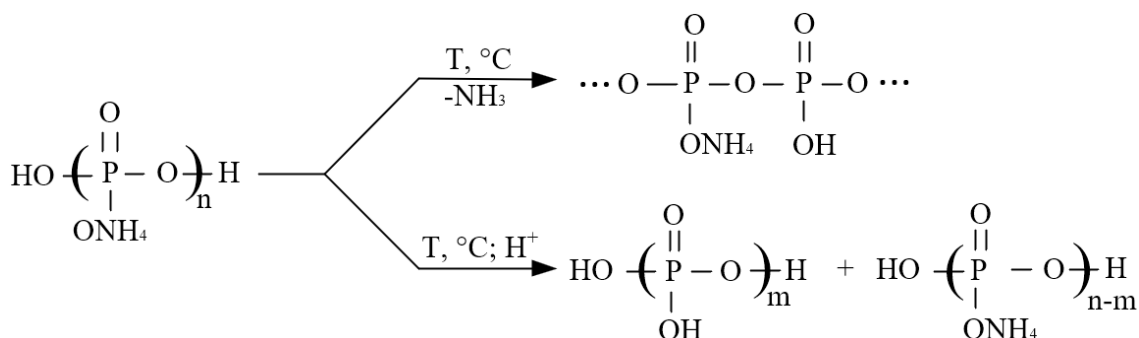


Рисунок 69 – Химическое превращение ПФА

Дополнительным подтверждением протекания химических превращений и формирования сшитых структур в процессе экструзионного смешения является рост крутящего момента шнеков и перепада давления в циркуляционном контуре экструдера по мере увеличения времени смешения (рисунок 70).

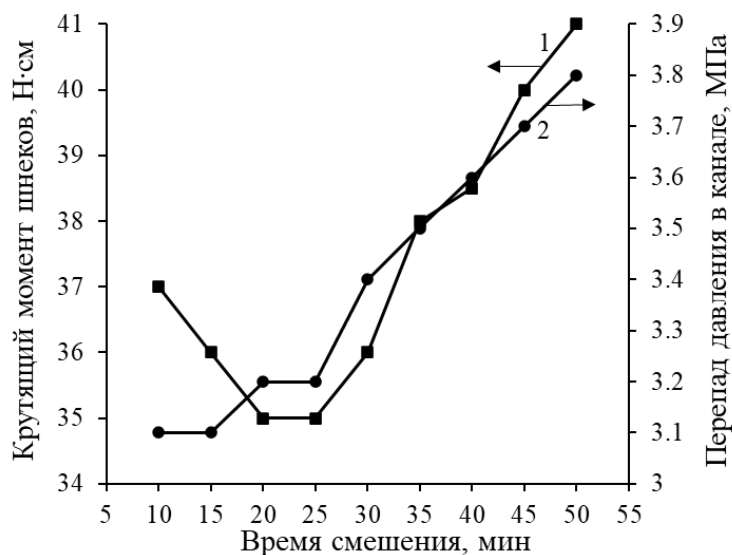


Рисунок 70 – Зависимость крутящего момента на шнеках (1) и перепада давления в канале экструдера (2) от времени смешения

По результатам термогравиметрического анализа, представленным на рисунке 71, установлено, что СЭВА с меньшим содержанием винилацетатных звеньев (кривая 1) также не проявляет выраженной способности к коксообразованию и полностью разлагается в исследуемом температурном интервале.

Смесевые композиции занимают промежуточное положение между исходными компонентами. При увеличении содержания ПФА с 60 масс. % (кривая 2) до 80 масс. % (кривая 3) возрастает остаточная масса во всём температурном интервале исследования, что связано с увеличением содержания более термостойкого неорганического компонента. Низкий выход твёрдого остатка указывает на то, что повышение стойкости к пламени таких композиций связано не с интенсивным коксообразованием, а с изменением условий термоокислительного разложения органической фазы.

При этом температура начала разложения смесей, независимо от содержания ПФА, соответствует температуре начала разложения исходного СЭВА28.

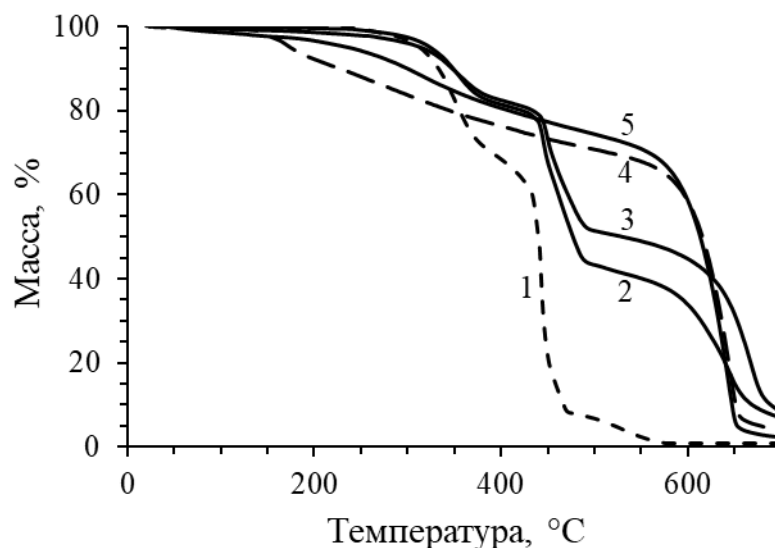


Рисунок 71 – Термостойкость исходных компонентов и смесей ПФА/СЭВА: 1 – СЭВА;
2 – ПФА/СЭВА (60/40) масс. %; 3 – ПФА/СЭВА (80/20) масс. %; 4 – ПФА;
5 – ПФА после термической обработки

По данным калориметрических измерений исходных компонентов и смесей проведена оценка тепловых эффектов термических превращений в интервале температур 420-560 °C (рисунок 72). Для композиции с содержанием 80 масс. % ПФА (кривая 2) экзотермический эффект составляет 574 Дж/г, тогда как для смеси с 60 масс. % ПФА (кривая 3) – 857 Дж/г в расчёте на массу всей композиции.

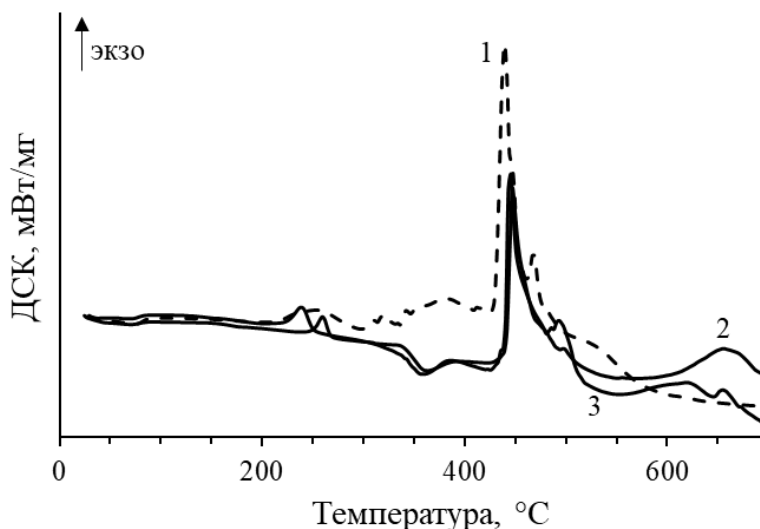


Рисунок 72 – ДСК-кривые: 1 – СЭВА; 2 – ПФА/СЭВА (80/20) масс. %;
3 – ПФА/СЭВА = 60/40 масс. %.

В таблице 20 представлены результаты механических испытаний при растяжении смесей с различным содержанием ПФА, полученных при температуре 200 °С.

Таблица 20 – Механические свойства смесей ПФА/СЭВА полученных при 200 °С

Содержание ПФА, масс. %	Предельная прочность, МПа	Удлинение при разрыве, %	Модуль Юнга, МПа	Работа разрушения, Н·см
80	$6,5 \pm 0,3$	$26,7 \pm 1,8$	$72,9 \pm 7,8$	$31,41 \pm 4,2$
70	$8,1 \pm 0,6$	$80 \pm 9,3$	$61,5 \pm 7,3$	$140,3 \pm 35,3$
60	$7,1 \pm 0,3$	$65,8 \pm 4,4$	$49,9 \pm 3,7$	$102,0 \pm 16,0$

Показано, что в исследованном диапазоне концентраций предельная прочность составляет 6,5-8,1 МПа, а удлинение при разрыве достигает 80 %. При этом зависимость прочности от состава имеет немонотонный характер, и максимальное значение наблюдается при содержании 70 масс. % ПФА. Прочность этой композиции почти в 3 раза превышает значение, полученное для аналогичной системы на основе СЭВА33. Однако удлинение при разрыве для всех составов с СЭВА28 остаётся существенно ниже, чем для композиций с СЭВА33, независимо от содержания ПФА.

Исследование фазовой структуры композиции ПФА/СЭВА28 состава (80/20) масс. % методом СЭМ показало формирование гетерогенной структуры типа «матрица-дисперсия» (рисунок 73). На межфазных границах формируются полости между дисперсными частицами ПФА и полимерной матрицей СЭВА (рисунок 74). Их появление, вероятно, связано с усадочными напряжениями при охлаждении и структурировании компонентов [237-239]. Формирующиеся межфазные дефекты, в свою очередь, могут выступать концентраторами напряжений и способствовать более раннему развитию повреждений при растяжении, что согласуется с меньшим удлинением при разрыве материалов на основе СЭВА28 по сравнению с СЭВА33.

Более высокая прочность композиций на основе СЭВА28, вероятно, определяется прежде всего механическими свойствами полимерной матрицы, а также морфологией дисперсной фазы и характером межфазного взаимодействия. В работе [240] показано, что снижение содержания винилацетатных звеньев в СЭВА способствует сохранению более высокой степени кристалличности этиленовых фрагментов и повышению жесткости материала. Данный фактор может вносить вклад в повышение прочности, и одновременно ограничивать деформационную способность композиций на основе СЭВА28.

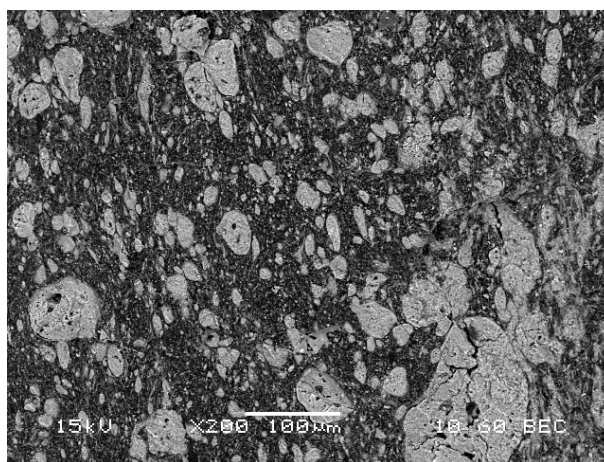


Рисунок 73 – СЭМ-изображения фазовой структуры гибридной смеси ПФА/СЭВА, полученной при температуре 200 °С

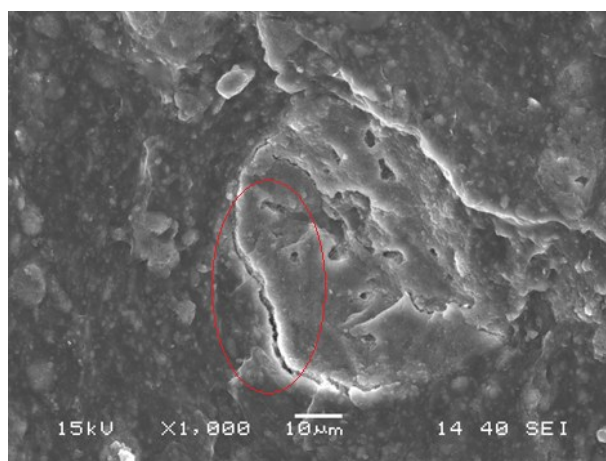


Рисунок 74 – СЭМ-изображения дисперсных частиц композиции ПФА/СЭВА28

Измерение кислородного индекса композиций на основе СЭВА28 с содержанием ПФА от 60 до 80 масс. % показало, что при увеличении доли ПФА значение КИ возрастает с 30 до 55. При этом в исследованном диапазоне составов и условий смешения содержание ВАц в СЭВА и температура смешения не оказывают существенного влияния на КИ. Значения КИ, полученные для композиций с СЭВА28 близок к КИ композиций с СЭВА33 при том же содержании ПФА.

На рисунке 75 представлено сравнение величины кислородного индекса и удлинения при разрыве смесей ПФА/СЭВА28 (кривые 3 и 4) и образцов СЭВА с аналогичным содержанием ВАц 28 масс. % и близким значением ПТР, равным 5 г/10 мин, полученных методом вальцевания с добавлением в качестве антипирена $Al(OH)_3$ (кривые 1 и 2) [106], как наиболее широко применяемого неорганического антипирена.

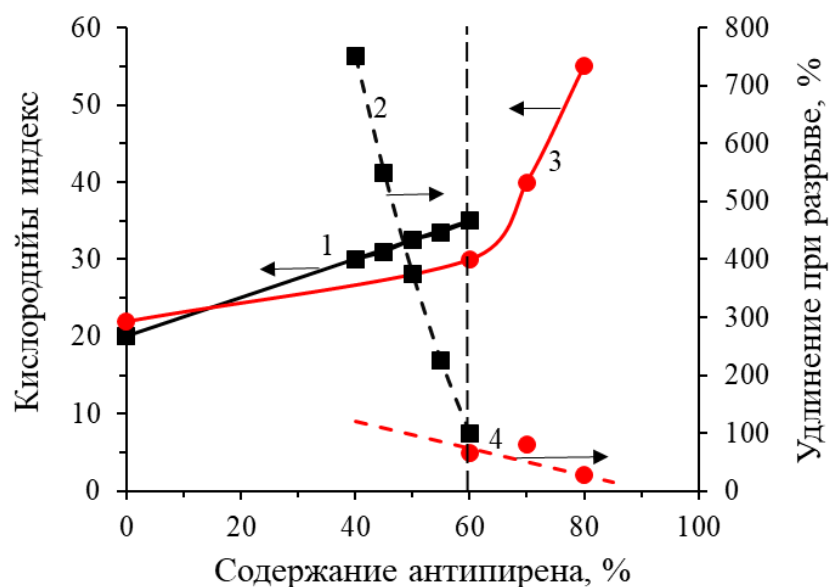


Рисунок 75 – Кислородный индекс (КИ) и деформационные свойства композиций, полученные разными способами: 1 – КИ с $Al(OH)_3$; 2 – удлинение с $Al(OH)_3$; 3 – КИ с ПФА;

4 – удлинение с ПФА

На рисунке 75 видно, что КИ резко возрастает при переходе к сверхвысокому содержанию ПФА (более 60 масс. %). При увеличении содержания ПФА с 60 до 70 масс. % КИ повышается с 30 до 40. Дальнейшее увеличение содержания до 80 масс. % приводит к росту КИ до 55, что является высоким значением для термопластичных полимерных материалов. При этом разработанные композиции сохраняют способность к переработке, а удлинение при разрыве достигает 30 % при предельном содержании ПФА. Важную роль здесь играет полимерная природа ПФА, позволяющая получать композиции с его содержанием до 80 масс. %. Для сравнения, композиции с $\text{Al}(\text{OH})_3$ при близком содержании наполнителя значительно труднее перерабатывать методом экструзионного смешения из-за высокой вязкости расплава. Кроме того, формование таких материалов методом литья под давлением затруднено вследствие низкой текучести и повышенной хрупкости конечных образцов.

Результаты выполненного исследования представлены в работе [241].

3.3 Гибридные смеси на основе высокомолекулярного полифосфата аммония

3.3.1 Композиции с СЭВА33

С целью получения гибридных термопластичных материалов с более высокой огнестойкостью были получены и исследованы композиции на основе высокомолекулярного ПФА. Данная форма ПФА характеризуется более высокой термической устойчивостью по сравнению с низкомолекулярной формой, что делает её перспективной для получения негорючих полимерных композиций. Для полученных гибридов исследовали механические свойства и горючесть.

Смешение проводили при 230 °С – температуре, при которой ранее для систем с низкомолекулярным ПФА выявлены аномальные изменения свойств. Для повышения технологичности процесса скорость вращения шнеков увеличивали до 100 об/мин, а время смешения сокращали до 5 мин.

Поскольку в данной серии использовали ПФА другой формы и изменённый режим смешения, проведены исследования термомеханических свойств исходных СЭВА (рисунок 76а) и ПФА (рисунок 76б) после обработки в условиях получения смесей. Для оценки совместного влияния температуры и сдвигового воздействия порошок ПФА загружали в микрокомпаундер и обрабатывали в режиме, соответствующем получению гибридных материалов. После обработки материал извлекали вручную из рабочей камеры.

Из полученных данных следует, что термомеханические свойства СЭВА практически не изменяются после экструзионного воздействия, тогда как термомеханическая кривая ПФА заметно изменяется, и наблюдается появление фракций с низкими температурами размягчения в результате автокаталитической деполимеризации цепей полифосфата аммония.

Механизм образования низкоплавкой фракции связан с протонным катализом деполимеризации фосфатной цепи протонами имеющихся концевых Р-ОН групп и образующихся при частичном выделении аммиака [242-244].

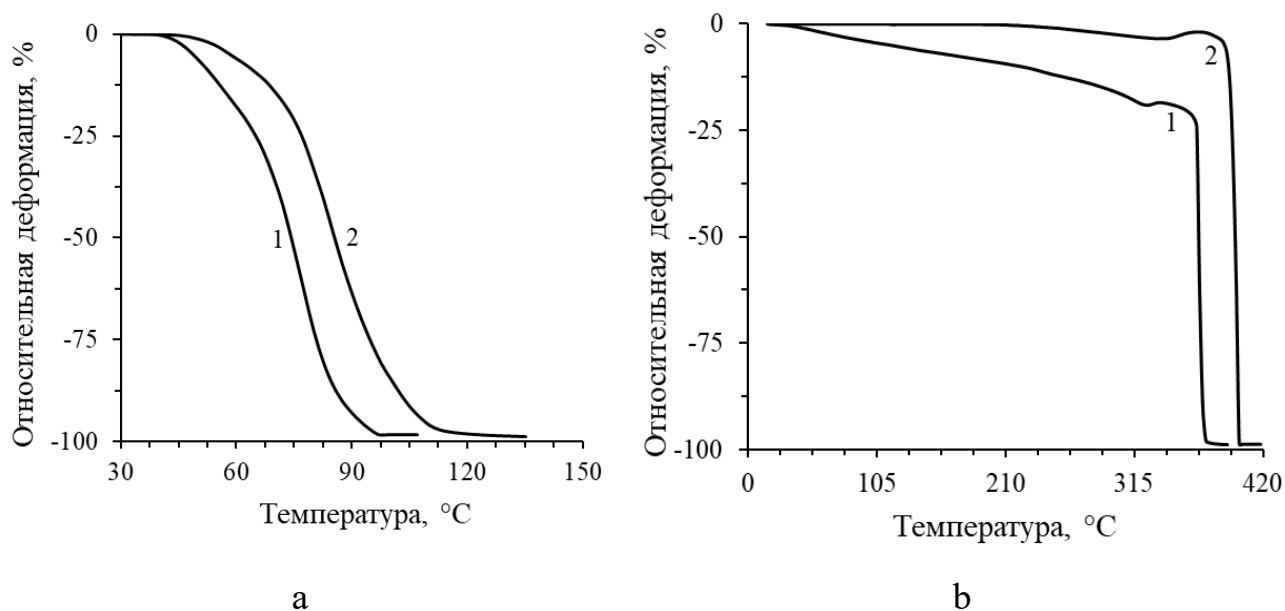


Рисунок 76 – Термомеханические кривые СЭВА (а) и ПФА (b) до и после экструзионной обработки: 1 – после экструзии; 2 – исходный компонент

Анализ термомеханических кривых смесей различного состава и композиции с дисперсным наполнителем TiO_2 показал, что системы ПФА/СЭВА (рисунок 77, кривые 3 и 4) существенно отличаются от исходных компонентов и от смеси с TiO_2 . Для композиций с ПФА наблюдается расширение температурного интервала деформации $\Delta T = T_{\text{текуч}} - T_{\text{размяг}}$, а температура начала размягчения снижается по сравнению с исходным ПФА вследствие присутствия органической фазы СЭВА. На начальном участке деформации поведение смесей можно связать прежде всего со степенью наполнения. Введение 70 мас. % ПФА в СЭВА (рисунок 77, кривая 3) снижает деформацию в области размягчения СЭВА по сравнению с чистым сополимером, поскольку ПФА характеризуется низкой деформируемостью вплоть до 390 °С (рисунок 77, кривая 5). При увеличении содержания ПФА до 80 масс. % деформация в этой температурной области дополнительно уменьшается.

Это, вероятно, связано с увеличением объёмной доли фосфатной фазы и уменьшением расстояния между частицами ПФА, заполненного СЭВА, что ограничивает подвижность органической фазы и затрудняет развитие пенетрации под нагрузкой. Однако композиция TiO_2 /СЭВА состава (70/30) масс. % (рисунок 77, кривая 2), несмотря на малый размер частиц TiO_2 около 0,3 мкм, характеризуется термомеханической кривой, близкой к кривой исходного СЭВА.

Высокая удельная поверхность мелкодисперсного наполнителя должна ограничивать подвижность полимерной фазы. Однако в данном случае выраженного расширения температурного интервала деформации не наблюдается. Вероятно, это связано с тем, что TiO_2 является инертным дисперсным наполнителем и не претерпевает химических или термомеханических превращений в исследуемом температурном интервале. Поэтому поведение композиции с TiO_2 в основном определяется органической фазой. Смесей ПФА/СЭВА демонстрируют иной характер термомеханического поведения. Несмотря на более крупный размер частиц ПФА (14,9 мкм), их кривые существенно отличаются от кривой СЭВА и характеризуются расширением температурного интервала ΔT .

Это связано с химическим превращением ПФА в процессе смешения, межфазным взаимодействием с СЭВА и образованием фосфатных фракций с различными температурами размягчения. В результате ПФА проявляет себя не как инертный наполнитель, а как активная фосфатная фаза, определяющая характер термомеханических кривых гибридных смесей.

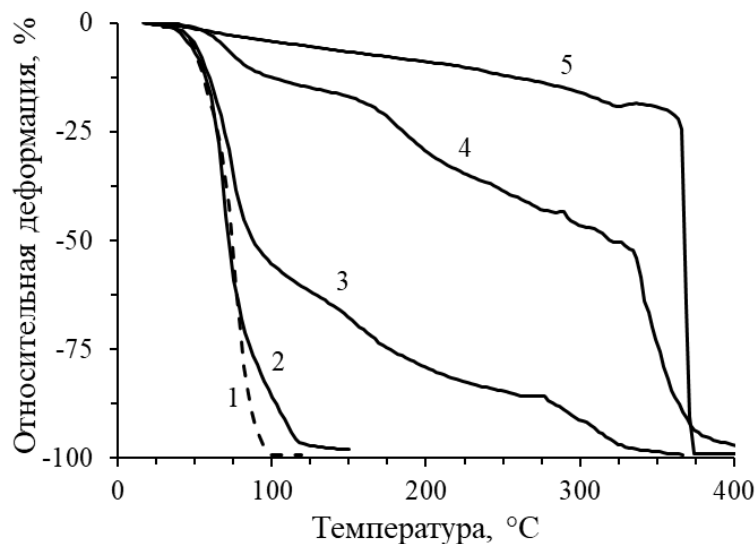


Рисунок 77 – Термомеханические кривые образцов после экструзии ($T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 5\text{ мин}$):

- 1 – СЭВА33; 2 – ПФА/СЭВА33 (70/30) масс. %; 3 – TiO_2 /СЭВА33 (70/30) масс. %;
4 – ПФА/СЭВА33 (80/20) масс. %; 5 – ПФА

Для оценки роли сдвиговых деформаций при смешении проведено сравнение термомеханических свойств смеси ПФА/СЭВА состава (70/30) масс. % после термической обработки без экструзии (рисунок 78, кривая 2) и после экструзионного воздействия (рисунок 78, кривая 1). Полученные данные показывают, что сдвиговое воздействие в процессе смешения существенно влияет на характер термомеханического поведения композиции ПФА/СЭВА. В отсутствие экструзионного воздействия деформация образца развивается в две стадии. Первая стадия наблюдается в области температуры размягчения сополимера, тогда как вторая проявляется при температуре около $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Такое поведение указывает на неоднородность системы и отдельный вклад органической фазы и фосфатной составляющей в термомеханическое поведение композиции.

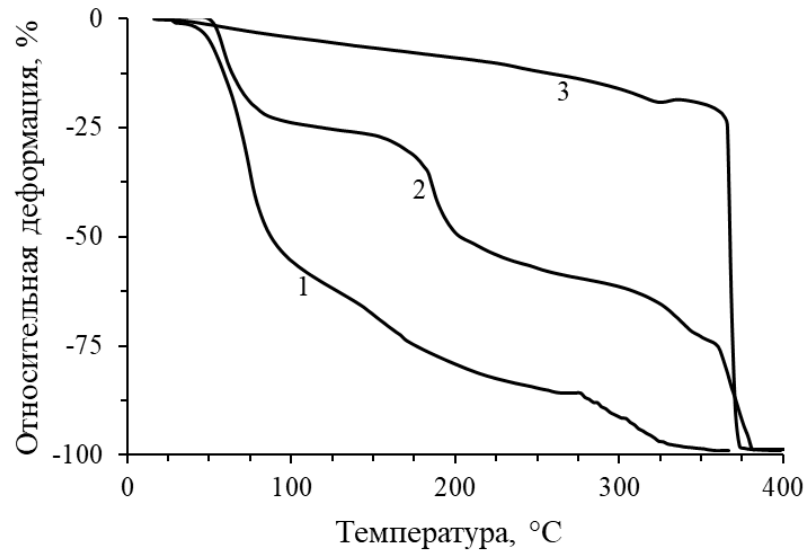


Рисунок 78 – Влияние экструзионной обработки на смесь ПФА/СЭВА состава (70/30) масс. %:

1 – после экструзии; 2 – без экструзионной обработки. 3 – ПФА после экструзии

Для выяснения природы данного эффекта были проведены оптические исследования. Порошок ПФА размещали между двумя стеклянными пластинами с зазором 150 мкм, затем при 100 °C зазор заполняли расплавом СЭВА (рисунок 79а). После этого ячейку нагревали ступенчато с шагом 10 °C с выдержкой около 20 мин на каждой температурной ступени.

Установлено, что при 230 °C наблюдается изменение внешнего вида системы, где частицы ПФА становятся более светлыми (рисунок 79b). Однако последующее повышение температуры до 250 °C и выдержка в течение 60 мин не сопровождаются растворением частиц ПФА или выраженной взаимодиффузией компонентов. Это подтверждается сохранением межфазной границы при контакте полубесконечных сред исходных компонентов при 230 °C (рисунок 80).

Важно, что независимо от времени выдержки ПФА, приведённого в контакт с расплавом СЭВА, в области фазовой границы не наблюдается концентрационного градиента (искривления интерференционных полос), характерного для формирования заметной диффузионной зоны.

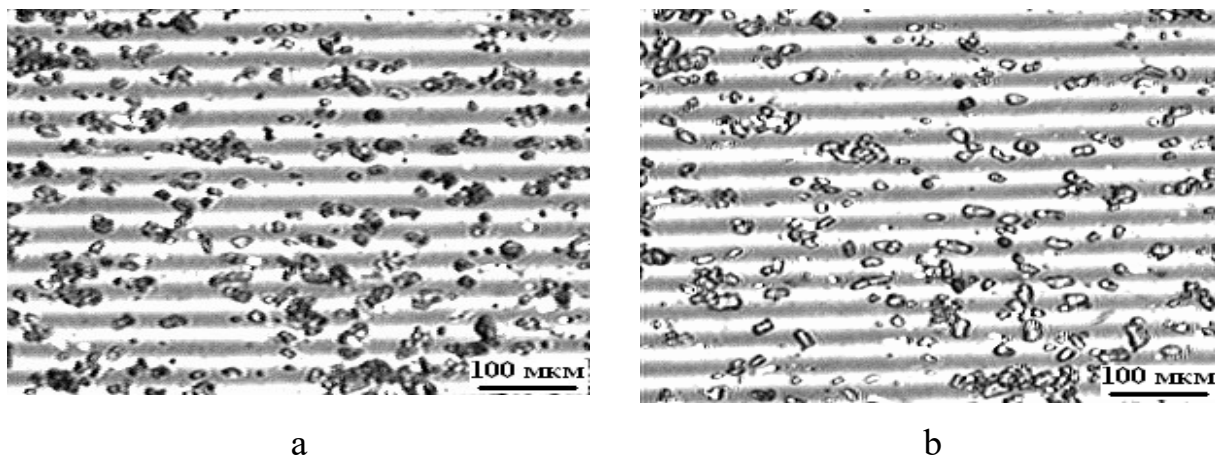


Рисунок 79 – Изображения порошка ПФА в расплаве СЭВА, полученные на оптическом микроскопе при температурах: а – 150; б – 230 °С

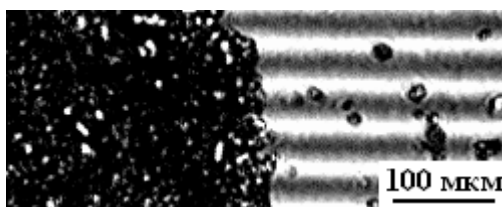


Рисунок 80 – Интерференционная картина совмещения полубесконечных сред ПФА и СЭВА при температуре 230 °С через 90 минут

Изменение оптического контраста при 230 °С может быть связано с улучшением смачивания дисперсных частиц ПФА расплавом СЭВА. Для подтверждения этого были получены СЭМ-изображения объёма экструдированных систем ПФА/СЭВА состава (80/20) масс. %, приготовленных при 150 °С (рисунок 81а) и 230 °С (рисунок 81б).

После обработки при 230 °С частицы ПФА оказываются покрыты непрерывной полимерной матрицей, что свидетельствует о более полном смачивании их поверхности сополимером по сравнению с образцами, полученными при 150 °С.

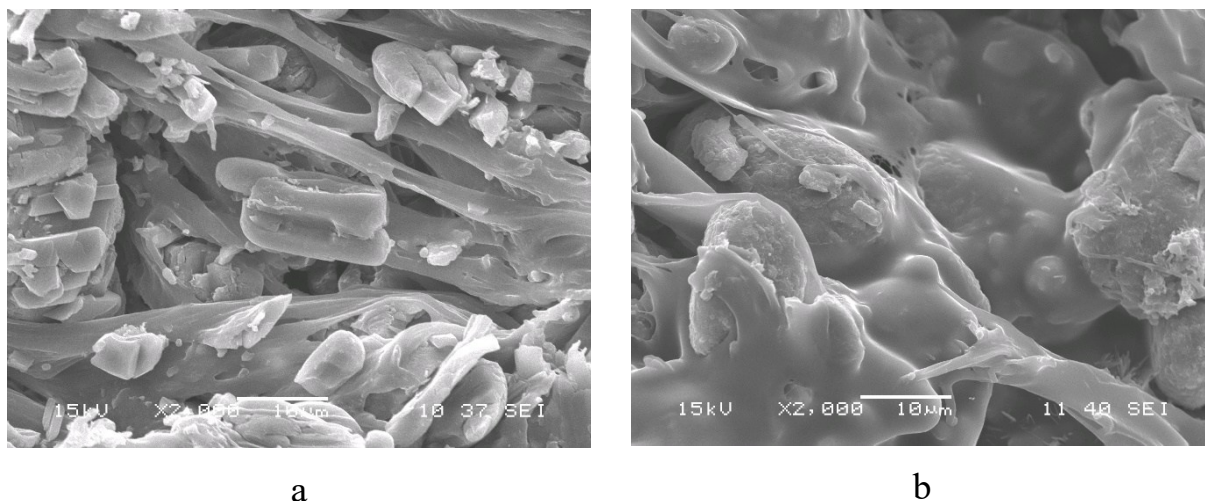


Рисунок 81 – СЭМ-изображения экструдированных систем ПФА/СЭВА состава 80/20 масс. %, полученные при 150 (а) и 230 °С (b)

Чтобы обосновать улучшение смачивания ПФА сополимером, было изучено влияние экструзии при 150 и 230 °С на полярную и дисперсионную составляющие свободной поверхностной энергии. Показано, что обработка СЭВА при более высокой температуре в присутствии кислорода воздуха увеличивает полярную составляющую его поверхностной энергии. Вероятно, это связано с термоокислительными процессами. В результате поверхность СЭВА становится более полярной, что улучшает его сродство к ПФА, для которого характерны высокие значения полярной составляющей поверхностной энергии (таблица 21). Это способствует повышению межфазного сродства компонентов и улучшению смачивания частиц ПФА сополимером.

Таблица 21 – Энергетические характеристики компонентов, после термообработки в присутствии кислорода воздуха

Компоненты	g^P , мДж/м ²	g^D , мДж/м ²	g , мДж/м ²
СЭВА после обработки при T = 150 °С	0,2	18,7	18,9
СЭВА после обработки при T = 230 °С	3,3	14,9	18,2
ПФА	17,1	29,7	46,8

Для установления причин повышения адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз ПФА-СЭВА после экструзии при 230 °С использован метод ИК-спектроскопии. Косвенным подтверждением улучшения межфазной адгезии являются данные СЭМ (рисунок 81b), по анализу которых можно сделать вывод о том, что разрушение не носит преимущественно адгезионный характер по границе ПФА-СЭВА. Наличие участков полимерной матрицы, покрывающих ПФА, и разорванных полимерных перемычек свидетельствует о вовлечении СЭВА в процесс разрушения и, следовательно, о более выраженном межфазном взаимодействии компонентов.

ИК-спектры исходных ПФА и СЭВА, а также спектры их смесей, полученных экструзионным смешением при 150 и 230 °С, представлены на рисунке 82. Спектры исходных компонентов – ПФА и СЭВА, обозначенные жёлтым и зелёным цветом соответственно, согласуются с литературными данными и содержат характерные полосы поглощения [222-225]. В спектрах смесей, обозначенных синим и красным цветом, в целом сохраняются основные полосы исходных компонентов. Однако для смеси, полученной при 230 °С (синий спектр), появляются дополнительные полосы поглощения при 3297, 1639 и 1561 см^{-1} . Указанные области выделены серым цветом, а полосы при 1639 и 1561 см^{-1} дополнительно представлены на увеличенной вставке справа. Эти полосы отсутствуют в спектре смеси, полученной при 150 °С (красный спектр). Их появление связано с колебанием амидных групп R-C(=O)-N(H)-R' , что указывает на протекание химического взаимодействия между ацетатными группами СЭВА и аммонийными группами ПФА при обработке при 230 °С. Подобный эффект отмечен в разделе 3.2.1 при изучении низкомолекулярного ПФА с СЭВА33.

Одновременно наблюдаются изменения в области 1100-900 см^{-1} , характерной для колебания связей Р-О, связанных с удалением аммонийных групп ПФА и образования Р-ОН фрагментов, которые, вероятно, участвуют в дальнейшем взаимодействии с функциональными группами СЭВА и способствуют формированию амидных фрагментов.

Чёрный спектр, приведённый на вставке в правом верхнем углу рисунка 82, соответствует результату математического суммирования ИК-спектров исходных ПФА и СЭВА в области $1800-1500\text{ см}^{-1}$. Видно, что для физической смеси в данном диапазоне не должны появляться дополнительные полосы поглощения, за исключением интенсивной полосы карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ при 1737 см^{-1} . Поэтому появление новых полос в спектре образца, обработанного при 230°C , указывает на химические изменения, протекающие при экструзионном смешении. Таким образом, при экструзионном смешении при 230°C происходит реактивное смешение ПФА и СЭВА, сопровождающееся частичным химическим сшиванием компонентов на межфазной границе за счёт образования $-\text{CO}-\text{NH}-$ амидных мостиков. В этом случае смешение не ограничивается физическим диспергированием, а сопровождается формированием химически связанной межфазной области. Дополнительным следствием образования амидных фрагментов может быть увеличение полярности межфазной области, поскольку амидная группа обладает выраженным дипольным моментом и способна повышать вклад полярной составляющей в свободную поверхностную энергию.

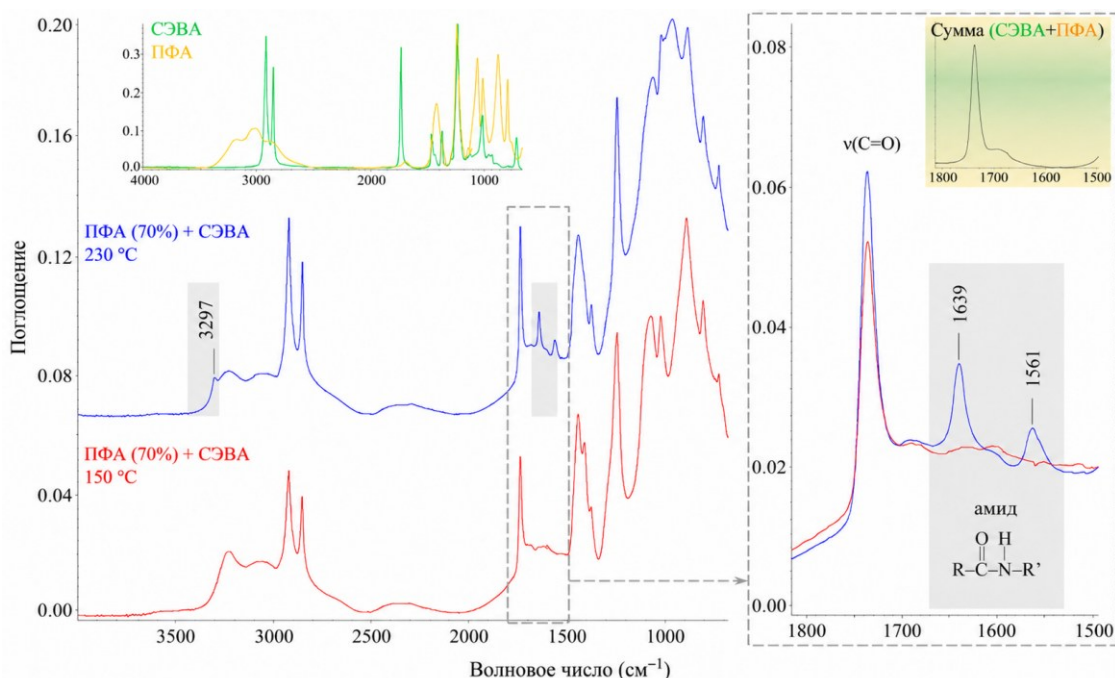


Рисунок 82 – ИК-спектры смеси ПФА (70%) + СЭВА, полученные при 230°C (синий спектр) и при 150°C (красный спектр)

Поскольку высокомолекулярный ПФА характеризуется выраженной кристаллической структурой, влияние температуры и экструзионного воздействия оценивали методом рентгенодифракционного анализа исходного ПФА и смесей ПФА/СЭВА с различным соотношением компонентов. Рентгенограммы, представленные на рисунке 83 свидетельствуют о сохранении кристаллической фазы в обеих композициях. Вклад СЭВА в дифракционную картину выражен слабо из-за его преимущественно рентгеноаморфного характера, поэтому основные рефлексы на рентгенограммах относятся к ПФА.

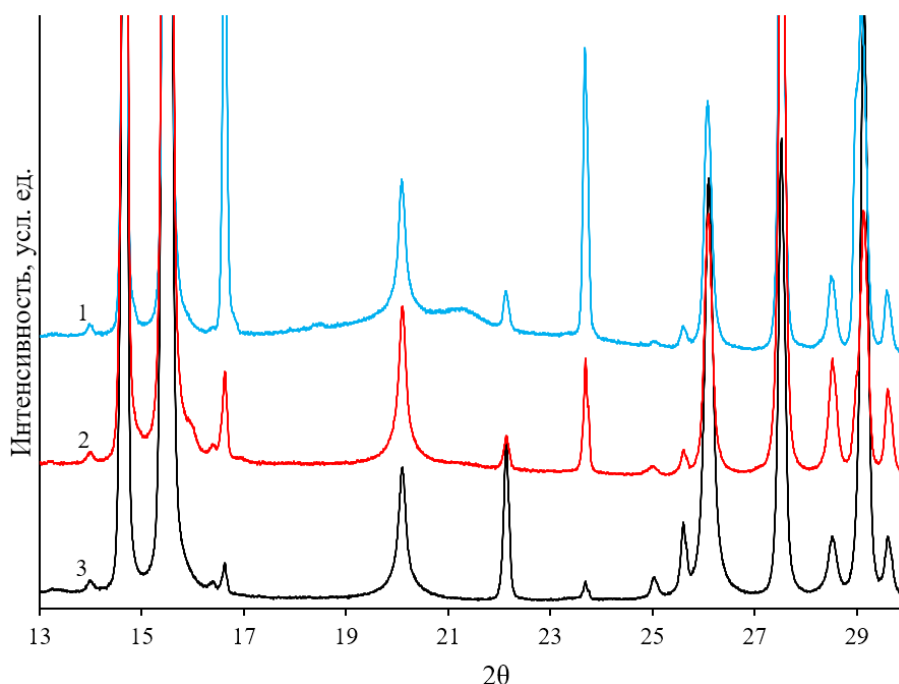


Рисунок 83 – Рентгенограммы смесевых композиций ПФА/СЭВА (70/30) масс. % (1), (80/20) масс. % (2) и ПФА (3)

На рентгенограммах смесей обнаружены изменения интенсивности и уширения дифракционных рефлексов ПФА, зависящие от содержания СЭВА. Наиболее выраженные изменения фиксируются для рефлексов при $2\theta = 14,68^\circ$ и $15,5^\circ$. Введение СЭВА сопровождается уменьшением размеров областей когерентного рассеяния (ОКР): для рефлекса при $14,68^\circ$ значение ОКР уменьшается с 80,3 до 45,3 нм, а для рефлекса при $15,5^\circ$ - с 68,9 до 45,8 нм. При этом по данным СЭМ заметного изменения размеров дисперсных частиц ПФА не наблюдается.

Следовательно, уменьшение размеров ОКР не связано с механическим измельчением частиц, а отражает изменение их внутренней кристаллической структуры. Вероятно, экструзионное смешение приводит к увеличению дефектности, возникновению микронапряжений и частичной дезорганизации кристаллических доменов ПФА при сохранении общего размера дисперсных частиц.

Термогравиметрический анализ (рисунок 84) показал, что температура потери 5 % массы ($T_{5\%}$) для СЭВА33 составляет 288,8 °С, тогда как для смеси предельного состава 80/20 мас. % она возрастает до 311,0 °С. Таким образом, введение ПФА приводит к увеличению $T_{5\%}$ на 22,2 °С.

Обращает внимание уменьшение потери массы СЭВА в смеси с ПФА в температурном интервале 440-600 °С, где для исходного СЭВА наблюдается практически полное разрушение.

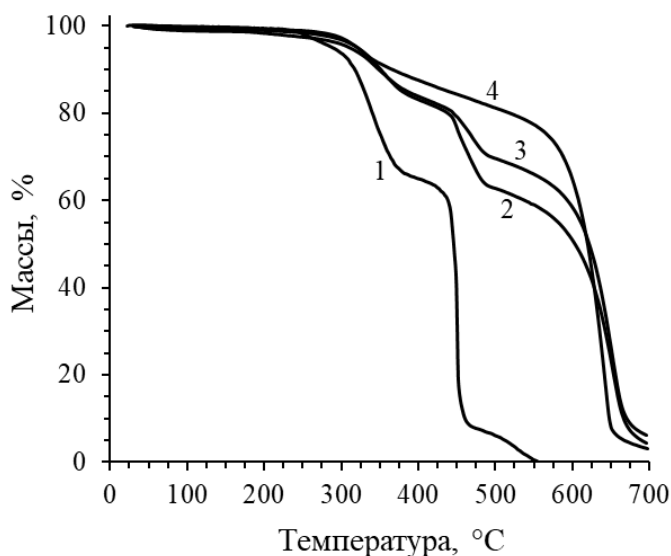


Рисунок 84 – Термогравиметрические кривые СЭВА (1), смесей ПФА/СЭВА (70/30) масс. % (2), (80/20) масс. % и ПФА (4)

Методом ДСК определены тепловые эффекты, сопровождающие термические превращения исходных компонентов и смесевых композиций (рисунок 85). Для СЭВА наблюдается слабый экзотермический эффект в области 200-300 °С и интенсивный экзотермический пик в интервале 420-500 °С, связанный с термоокислительным разложением органической фазы.

Кривая ПФА имеет более сложный характер, где наблюдаются эффекты в области 300-350 °С и при более высоких температурах, вероятно, связанные с деаммонированием, дегидратацией и последующей перестройкой фосфатной структуры. Для смесей ПФА/СЭВА наиболее выражены тепловые эффекты в области 420-500 °С. На термограммах смесевых композиций также наблюдается слабый эффект в интервале 200-250 °С, который можно связать с начальными термоокислительными превращениями СЭВА, что согласуется с данными поверхностной энергии (таблица 23). Интенсивность этих эффектов ниже, чем у исходного сополимера, что обусловлено сниженным содержанием органической фазы в композициях. Количественная оценка показала, что для исходного СЭВА величина экзо-эффекта в температурном интервале 420-500 °С составляет 1719 Дж/г. В смесях ПФА/СЭВА состава 70/30 и 80/20 мас. % тепловой эффект, рассчитанный в пересчёте на массу органического полимера, уменьшается на 22 %. Это указывает на снижение интенсивности термоокислительных процессов СЭВА в присутствии ПФА.

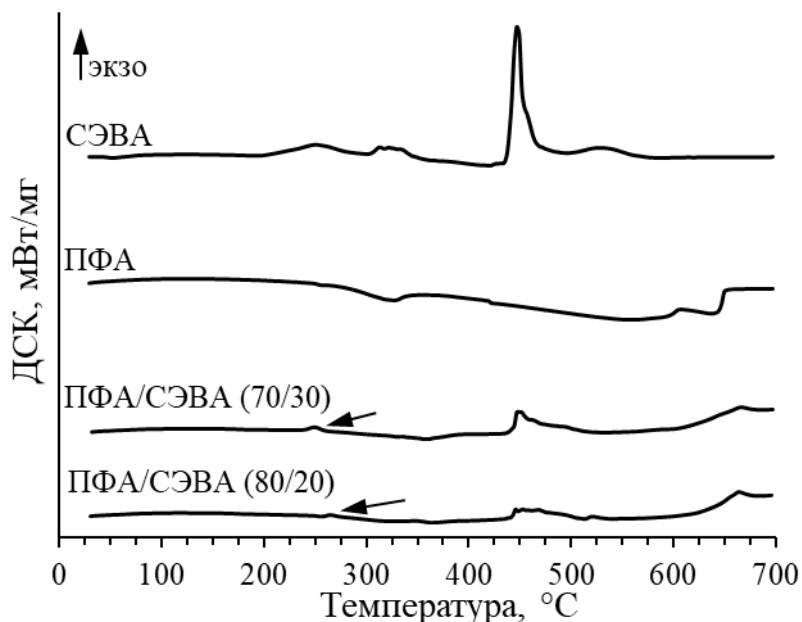


Рисунок 85 – Кривые ДСК смесей и исходных компонентов

Для полученных смесей ПФА/СЭВА проведены масс-спектрометрические исследования и идентифицированы основные летучие продукты их термического разложения.

В ходе эксперимента масс-спектрометр непрерывно регистрировал ионные токи по каналам $m/z = 14, 17, 18, 28, 30, 32, 44$ и др. Для идентификации выделяющихся газообразных продуктов использовали табличные масс-спектры базы данных NIST.

При интерпретации сигналов учитывали возможное перекрывание фрагментов различных соединений. Так, присутствие аммиака оценивали по соотношению сигналов $m/z = 18, 17$ и 14 . Согласно табличным данным, вода, помимо основного сигнала при $m/z = 18$, даёт менее интенсивный фрагмент при $m/z = 17$, составляющий около 20 % от основного сигнала.

Поэтому существенное превышение сигнала $m/z = 17$ над ожидаемым вкладом воды при одновременном появлении сигнала $m/z = 14$ рассматривали как признак присутствия аммиака в газовой фазе. Аналогичным образом анализировали сигнал $m/z = 28$, который может быть связан как с выделением CO, так и с фрагментацией CO₂. Сигнал при $m/z = 28$ относили преимущественно к CO в тех случаях, когда его интенсивность существенно превышала вклад, ожидаемый от фрагментации CO₂, оцениваемый по сигналу $m/z = 44$.

Для отслеживания деструкции неорганического компонента ПФА регистрировали сигналы NH₃ и NO (рисунок 86). Термоокислительную деструкцию органического компонента СЭВА оценивали по выделению H₂O, CO и CO₂ (рисунок 87).

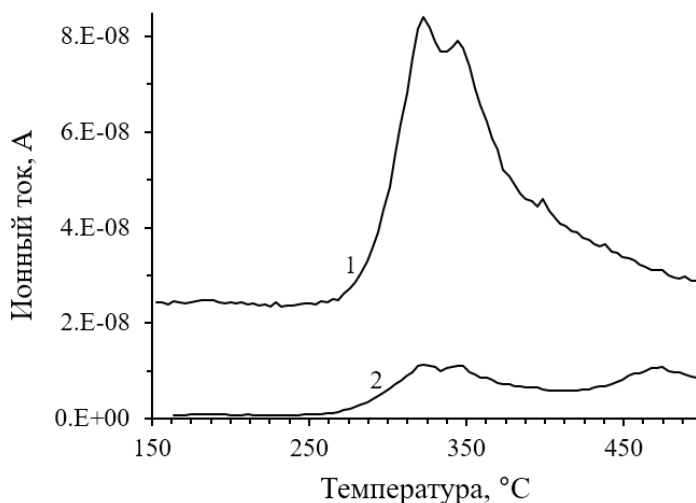


Рисунок 86 – Определение газообразных продуктов термической деструкции ПФА

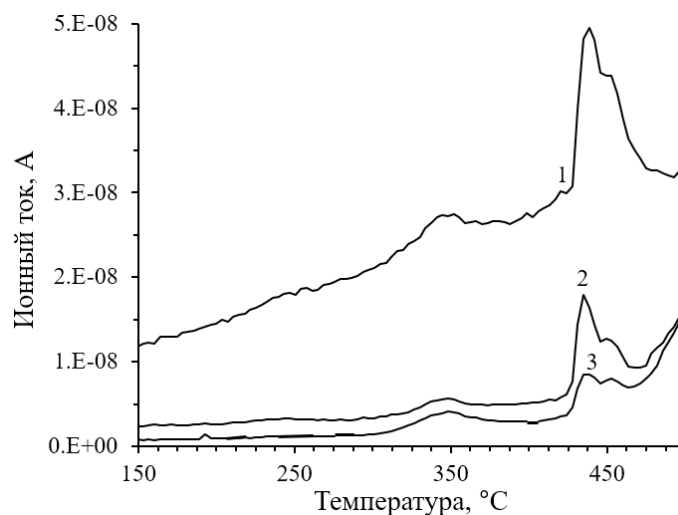


Рисунок 87 – Определение газообразных продуктов термической деструкции СЭВА

По данным масс-спектрометрического анализа для ПФА выделены два температурных интервала деструкции. В области 300-400 °C наблюдается выделение NH_3 и NO , что связано с деаммонированием и начальным превращением полифосфатной цепи. В интервале 450-500 °C наблюдается преимущественно сигнал NO , указывающий на дальнейшее превращение азотсодержащих фрагментов. Для СЭВА также выделены два интервала деструкции: 300-350 °C и 400-450 °C. В обоих случаях регистрируются H_2O , CO и CO_2 , при этом наиболее интенсивное газовыделение происходит в области 400-450 °C, соответствующей основной стадии термоокислительного разложения органической фазы.

Анализ продуктов деструкции смесевой композиции ПФА/СЭВА состава (80/20) масс. % показало, что на первом этапе, в интервале 300-400 °С фиксируются сигналы, соответствующие выделению NH_3 и H_2O . Основное газовыделение происходит в области 400-500 °С (рисунок 88). В этом интервале наблюдается интенсивное выделение H_2O , а также CO и CO_2 , связанных с термоокислительной деструкцией органической фазы СЭВА. Вклад в сигнал H_2O может вносить не только деструкция органической фазы, но и дегидратация фосфатных фрагментов ПФА с их последующей конденсацией.

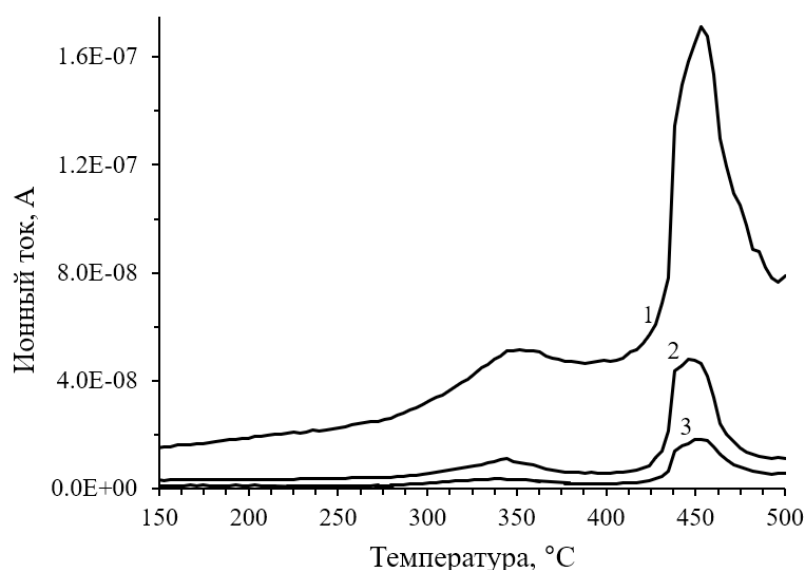


Рисунок 88 – Определение газообразных продуктов термической деструкции смеси ПФА/СЭВА (80/20) масс. %

Для полученных смесей высокомолекулярного ПФА с СЭВА33 был определён кислородный индекс и проведено сравнение с композициями, содержащими $\text{Al}(\text{OH})_3$, а также с гибридами на основе низкомолекулярного ПФА, ранее рассмотренными в разделе 3.2.1.

Сопоставление зависимостей КИ от содержания неорганических антипиренов показало, что наибольшее значение КИ достигается при введении высоких концентраций ПФА. При этом аномальный рост КИ наблюдается только для композиций с высокомолекулярным ПФА (рисунок 89, кривая 1).

Для смесей с низкомолекулярным ПФА при аналогичных соотношениях компонентов значение КИ существенно ниже и не превышает 55 при времени самозатухания 111 ± 3 с (рисунок 89, кривая 2). Таким образом, высокая молекулярная масса ПФА является одним из ключевых факторов, определяющих резкое повышение огнестойкости исследуемых композиций. Установлено, что при содержании высокомолекулярного ПФА 80 масс. % КИ достигает 95, а время самозатухания составляет 69 ± 3 с. Экспериментально обнаружено, что фактически горение такого образца возможно только в среде чистого кислорода, что свидетельствует о чрезвычайно высокой огнестойкости полученного материала. В процессе испытания каплепадение отсутствует, при этом образец сохраняет форму.

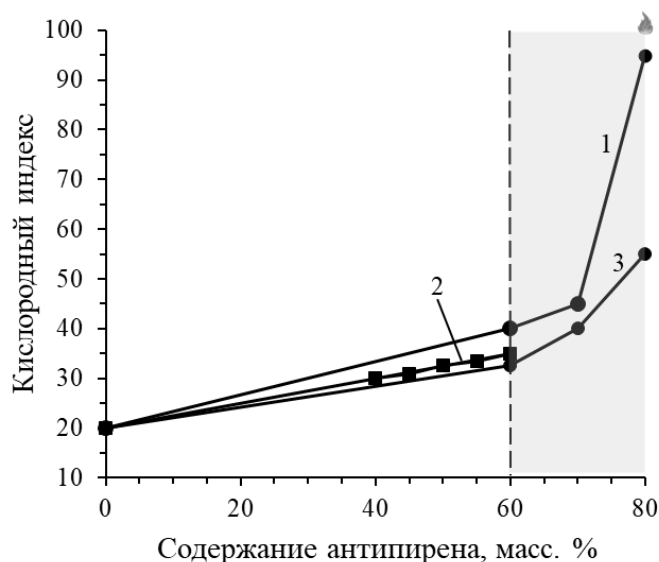


Рисунок 89 – Горючесть композиций, полученных разными способами: 1 – КИ с ПФА_{n=1250}; 2 – КИ с Al(OH)₃; 3 – КИ с ПФА_{n=30}

Особый интерес представляют деформационно-прочностные характеристики исследуемых композиций, приведённые в таблице 22. Полученные значения прочности и предельного удлинения согласуются с общими закономерностями изменения механических свойств при дисперсном наполнении полимерной матрицы [245]. Наряду с этим было проведено сравнение механических свойств при растяжении композиций с высокомолекулярным дисперсным наполнителем TiO₂.

Установлено, что предельное содержание TiO_2 , при котором возможно экструзионное смешение и последующее формование образцов, составляет 70 масс. %. При одинаковом содержании наполнителя 70 масс. % высокомолекулярного ПФА с СЭВА33 относительное удлинение при растяжении почти в 2 раза выше по сравнению с системой TiO_2 с СЭВА33: 140,1 и 71,7 % соответственно. При этом прочность композиции, содержащей TiO_2 , выше, что может быть связано с меньшим размером и высокой жёсткостью частиц. Наблюдаемое снижение удлинения при разрыве, вероятно, обусловлено ограничением подвижности полимерной матрицы в присутствии жёстких частиц TiO_2 . Более высокое удлинение композиций, содержащих ПФА, может быть связано с особенностями морфологии дисперсной фазы, межфазным взаимодействием ПФА с СЭВА и формированием гибридной органо-неорганической структуры, обеспечивающей сохранение деформационной способности материала.

Таблица 22 – Механические характеристики при растяжении высоконаполненных смесей

Характеристики	Состав					
	СЭВА	ПФА _{n=1250} /СЭВА33			TiO_2 /СЭВА33	
		Содержание ПФА, масс. %			Содержание TiO_2 , масс. %	
		60	70	80	70	80
Предел прочности, МПа	$3,0 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,6$	$2,4 \pm 0,5$	$6,3 \pm 1,0$	—
Удлинение при разрыве, %	$982,9 \pm 18,3$	$320,86 \pm 28,4$	$140,1 \pm 10,1$	$28,4 \pm 8,9$	$71,7 \pm 8,2$	—
Модуль Юнга, МПа	$7,2 \pm 1,1$	$27,7 \pm 8,5$	$71,3 \pm 32,0$	$114,5 \pm 17,3$	$49,3 \pm 7,8$	—

Диаграммы растяжения смесевых композиций с различным соотношением компонентов построены по усреднённым данным пяти параллельных испытаний каждого состава (рисунок 90).

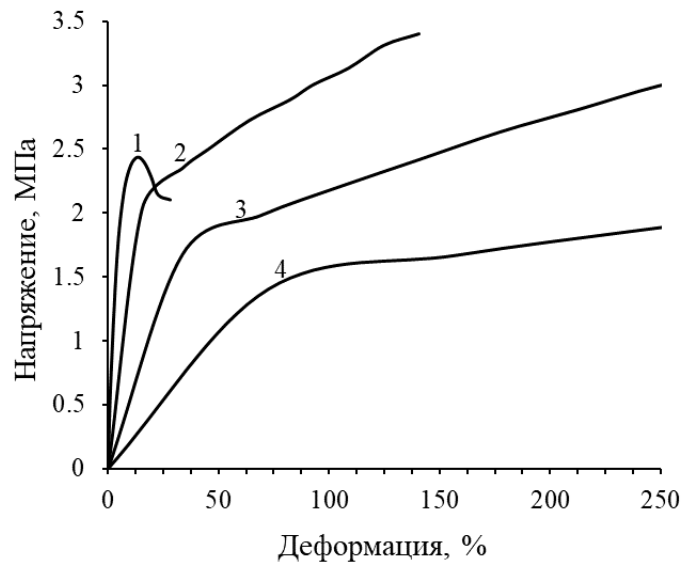


Рисунок 90 – Кривые растяжения смесей ПФА/СЭВА 80/20 (1), 70/30 (2), 60/40 масс. % (3) и СЭВА (4)

На полученных кривых растяжения видно, что при содержании ПФА 60 масс. % (рисунок 90, кривая 3) и 70 масс. % (рисунок 90, кривая 2) характер деформации сохраняет сходство с поведением исходного СЭВА (рисунок 90, кривая 4). При увеличении содержания ПФА наблюдается рост предельной прочности и модуля упругости композиций, сопровождающийся закономерным снижением удлинения при разрыве. Иной характер деформационного поведения обнаружен для смеси с содержанием 80 масс. % ПФА (рисунок 90, кривая 1). Для этой композиции наблюдается резкое изменение формы диаграммы растяжения и появление выраженного максимума напряжения, который можно рассматривать как проявление предела текучести. Такое поведение не является типичным для традиционных высоконаполненных полимеров с инертным дисперсным наполнителем и может свидетельствовать о формировании более связанной гибридной структуры.

3.3.2 Композиции с СЭВА28

Для композиций высокомолекулярного ПФА с СЭВА, имеющим меньшее содержание винилацетатных звеньев (СЭВА28), было исследовано влияние времени экструзионного смешения на термомеханические свойства. На рисунке 91 представлены термомеханические зависимости композиций ПФА/СЭВА28 с содержанием ПФА 70 и 80 масс. %, полученных при различной продолжительности экструзионного смешения – 5, 30 и 50 мин. Исследование термомеханических свойств гибридных смесей ПФА с СЭВА28 показало, что характер термомеханических кривых существенно зависит от концентрации ПФА и времени смешения. Наблюдается аналогичный эффект, описанный ранее для композиций ПФА с СЭВА33. Это позволяет предположить, что содержание винилацетатных звеньев в исследованном диапазоне (28 и 33 %) не оказывает определяющего влияния на формирование гибридной структуры ПФА/СЭВА.

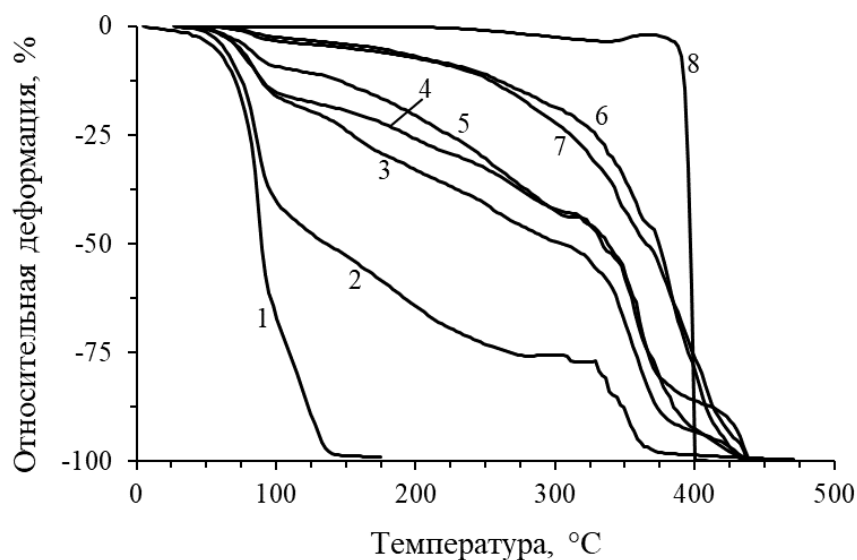


Рисунок 91 – Термомеханические зависимости исходных СЭВА (1), ПФА (8) и смесей

ПФА/СЭВА с различным содержанием ПФА при разном времени смешения:

2 – 70 масс. %, 5 мин; 3 – 70 масс. %, 30 мин; 4 – 70 масс. %, 50 мин; 5 – 80 масс. %, 5 мин;

6 – 80 масс. %, 30 мин; 7 – 80 масс. %, 50 мин

По результатам термомеханического анализа показано, что наблюдается снижение температур размягчения фракций ПФА, что связано с частичным совмещением ПФА и СЭВА в процессе экструзионного смешения.

Этот результат согласуется с ранее описанными данными в разделах 3.2.1, 3.2.2 и 3.3.1, а также с результатами, описанными в литературных источниках о совместимости СЭВА с полиоксидом бора [191] и о смешении на молекулярном уровне в композициях полиэтилена с полиоксидом бора [187]. Из рисунка 91 также следует, что увеличение времени экструзионного смешения существенно изменяет термомеханическое поведение композиций ПФА/СЭВА28. При коротком времени смешения деформация развивается в более низкотемпературной области, что может быть связано с недостаточным диспергированием ПФА. Увеличение времени смешения до 30 мин приводит к расширению температурного интервала деформации и смещению области интенсивной пенетрации к более высоким температурам. При этом увеличение времени смешения до 50 мин, не оказывает значительного влияния на изменения термомеханических кривых.

Вероятно, это связано с тем, что существенное влияние на процесс смешения оказывает низкий ПТР СЭВА28, составляющий 4 г/10мин. По сравнению с СЭВА33, имеющим ПТР 20 г/10 мин, СЭВА28 характеризуется более высокой вязкостью расплава, что затрудняет смачивание и диспергирование частиц ПФА. Поэтому увеличение времени смешения становится необходимым условием для формирования более равномерной структуры и повышения сопротивления материала деформации при нагревании.

Снижение температур размягчения смесей можно было бы связать с термической деструкцией ПФА под действием температуры. Однако данные термомеханического анализа, представленного на рисунке 92, показывают, что при времени воздействия 5 и 30 мин не наблюдается значительных изменений и ПФА сохраняет термомеханическую устойчивость. Изменения проявляются при увеличении времени выдержки до 50 мин, что приводит к появлению более низкотемпературной деформации и может быть связано с частичной перестройкой полифосфатной структуры или образованием фракций с пониженными температурами размягчения. При этом область полной пенетрации остаётся близкой к исходному ПФА, что указывает на сохранение основной высокотемпературной фосфатной фазы.

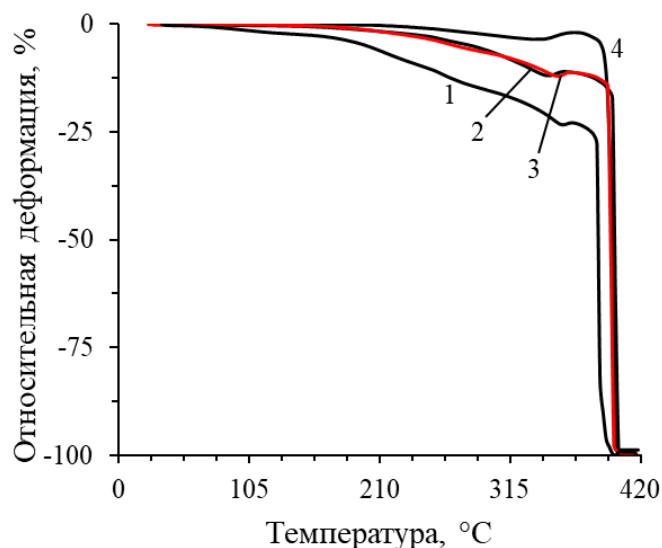
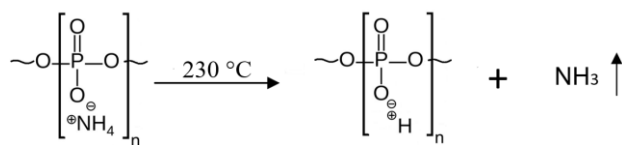
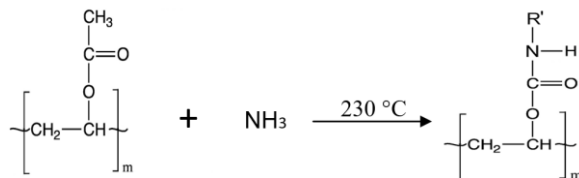


Рисунок 92 – Влияние времени термической обработки на термомеханические свойства ПФА

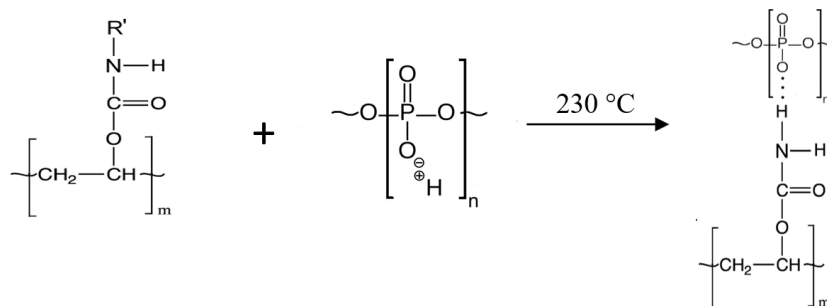
Следовательно, снижение температуры размягчения в смесях ПФА/СЭВА нельзя объяснить только термической деструкцией ПФА. Более вероятно, что это связано с совместным действием термического воздействия, сдвиговых деформаций и межфазного взаимодействия ПФА с СЭВА в процессе экструзионного смешения. Одним из факторов, способствующих такому взаимодействию, является реакция между продуктами превращения аммонийных групп ПФА, в частности аммиаком, и карбонильными группами СЭВА. Это взаимодействие сопровождается образованием амидных групп, что было подтверждено по ИК-спектральным данным. Образование амидных фрагментов может приводить к дополнительной стабилизации межфазной области за счёт водородных связей между N-H группами и фосфатными группами полифосфатной цепи, например PO_3^{2-} или O-PO_3^{2-} [231]. Таким образом, изменение термомеханического поведения смесей связано не только с возможными превращениями ПФА при нагревании, но и с формированием межфазной области, стабилизированной химическим взаимодействием и системой водородных связей. На основании этого предложена схема химического превращения ПФА и образования амидных фрагментов при межмолекулярном взаимодействии ПФА и СЭВА представленная на рисунке 93.



(a)



(b)



(c)

Рисунок 93 – Схема превращений ПФА при экструзионном смешении с СЭВА:

а – образование аммиака из ПФА; б – взаимодействие ацетатной группы СЭВА с аммиаком;

с – образование поликомплекса

Таким образом, анализ зависимости термомеханических свойств от времени смешения позволяет разделить вклады технологического и структурного факторов. Выбор времени смешения 5 мин обусловлен его большей технологической значимостью. Такое время смешения в большей степени соответствует условиям непрерывной экструзии, где длительное пребывание материала в зоне смешения экономически и технологически нежелательно. Увеличение времени смешения до 30 и 50 мин позволяет усилить структурные и межфазные изменения в композиции, однако такие режимы наиболее перспективны как модельные, позволяющие оценить влияние продолжительности сдвигового воздействия при повышенной температуре. С практической точки зрения наибольший интерес представляет режим, обеспечивающий требуемый уровень термомеханических, механических и огнестойких свойств при минимальном времени смешения.

Так, на рисунке 94 представлены результаты термомеханического анализа смесей ПФА/СЭВА28 различного состава, полученных при времени смешения 5 мин. Для сравнения приведены данные для смеси TiO_2 /СЭВА28 состава 50/50 масс. %, полученной при 230 °С, скорости вращения шнеков 25 об/мин и времени смешения 50 мин, что было связано с высокой вязкостью СЭВА28. Полученные данные показывают, что даже при минимальном времени смешения композиции ПФА/СЭВА28 демонстрируют термомеханическое поведение, не характерное для дисперсно-наполненных полимеров с инертным наполнителем.

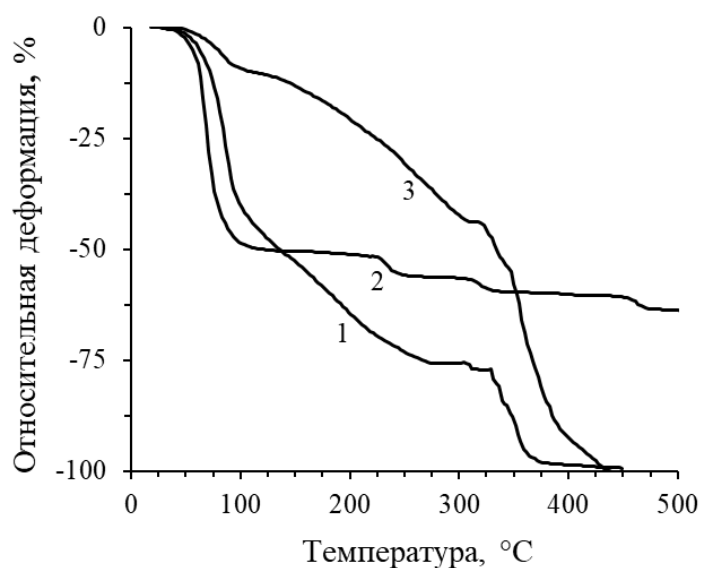


Рисунок 94 – Термомеханические кривые смесей ПФА/СЭВА (70/30) масс. % (1), (80/20) масс. % (3) и TiO_2 /СЭВА (50/50) масс. % (2)

Изучение термостойкости композиций с содержанием высокомолекулярного ПФА 80 масс. % с СЭВА28, полученных при 5 и 50 мин смешения, показало, что начало потери массы для смесей составляет 321,3 °С, что близко к значению для исходной СЭВА28 – 318,2 °С. Соответственно можно сделать вывод, что начальная стадия потери массы в смеси определяется преимущественно термическим поведением органической фазы. Также следует отметить, что увеличение времени смешения с 5 до 50 мин изменяет характер потери массы, однако общий двухстадийный характер термического разложения сохраняется.

Это подтверждается ДТГ-кривыми, представленными на рисунке 95 (кривые 5 и 6). Первая стадия разложения наблюдается в интервале 400-500 °С и связана преимущественно с термической деструкцией органической фазы СЭВА, а также, вероятно, с начальным превращением ПФА. Вторая стадия протекает в более высокотемпературной области 600-700 °С, и соответствует основным превращениям фосфатной составляющей. При этом видно, что время смешения влияет на форму ДТГ-пиков второй стадии. Это косвенно согласуется с данными, представленными на рисунке 83, где показано изменение кристаллической структуры высокомолекулярного ПФА при смешении с СЭВА. Вероятно, увеличение времени экструзионного смешения приводит к росту дефектности структуры ПФА, изменению степени конденсации фосфатных фрагментов и перестройке межфазной области ПФА/СЭВА. Меньшая потеря массы СЭВА в смеси с ПФА по сравнению с исходным СЭВА может быть связана с частичной карбонизацией в интервале 300-600 °С. Образующийся углеродсодержащий остаток при дальнейшем повышении температуры, по-видимому, окисляется. Расчёт по данным ТГА показал, что количество коксового остатка составляет около 14 масс. % в пересчёте на массу СЭВА в композиции.

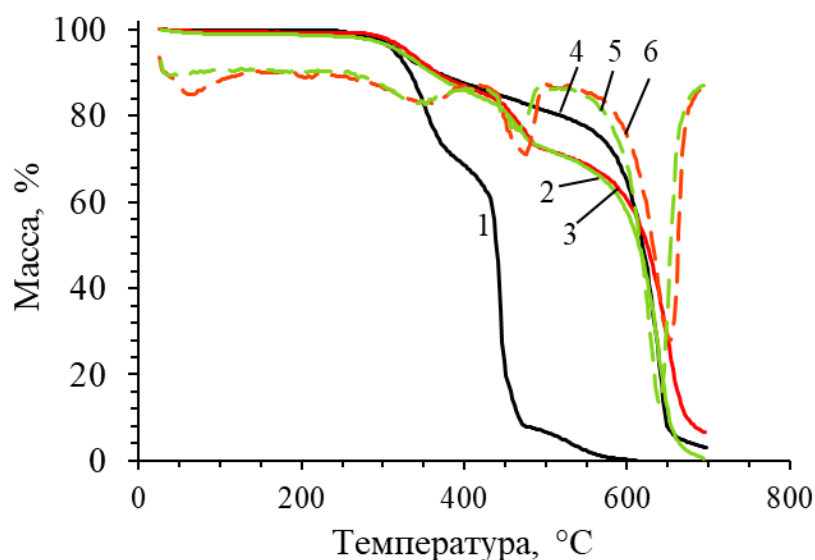


Рисунок 95 – Термогравиметрические зависимости исходных компонентов СЭВА (1), ПФА (4) и смеси ПФА/СЭВА 80/20 масс. % полученной при времени смешения 5 мин (2) и 50 мин (3).

ДТГ-кривые для смеси ПФА/СЭВА, полученной при 5 мин (5) и 50 мин (6)

Для исследуемых композиций определен кислородный индекс и установлена зависимость его изменения от содержания антипирена (рисунок 96). Для сопоставления приведены данные по горючести композиций СЭВА28 с $\text{Al}(\text{OH})_3$. Установлено, что при содержании ПФА 70 масс. % КИ смеси ПФА/СЭВА составляет 45, а при увеличении содержания ПФА до 80 масс. % резко возрастает до 95. Измеренные значения КИ согласуются с данными, полученными ранее, в разделе 3.3.1, и подтверждают аномально высокую огнестойкость композиций с высоким содержанием ПФА. Вероятно, это связано с переходом в область сверхвысокого содержания фосфатной фазы, при котором формируется барьерная гибридная структура, эффективно ингибирующая процессы горения.

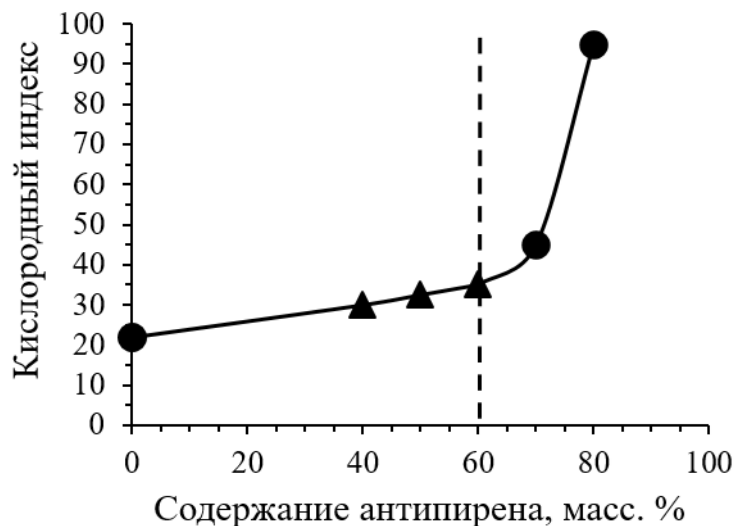


Рисунок 96 - Зависимость величины кислородного индекса от содержания антипирена (значения для композиции с $\text{Al}(\text{OH})_3$ обозначены маркером треугольник; с ПФА – маркер круг)

Для композиций с $\text{Al}(\text{OH})_3$ в области содержания 40-60 масс. % наблюдается эффект дисперсного наполнения, когда уменьшается доля горючей органической фазы и КИ увеличивается почти линейно. При этом заметно, что КИ для смеси с 70 масс. % ПФА находится вблизи продолжения этой линейной зависимости. При 80 масс. % наблюдается скачкообразное увеличение КИ до 95, что указывает на проявление дополнительного структурного фактора, ограничивающего тепло- и массоперенос при горении.

На рисунке 97 показаны зависимости предельной прочности (рисунок 97а) и удлинения при растяжении (рисунок 97б) от содержания антипиренов. Видно, что для композиций с $\text{Al}(\text{OH})_3$ в области 40-60 масс. % удлинение резко падает от 800 до 100 %. Поэтому содержание 60 масс. % $\text{Al}(\text{OH})_3$ фактически является критическим, и дальнейшее его увеличение приводит к трудностям при переработке и формованию материала. В свою очередь, применение высокомолекулярного ПФА позволяет перерабатывать композиции с содержанием неорганического компонента 70-80 масс. %, что связано с особенностями формирующейся гибридной структуры и межфазного взаимодействия ПФА с СЭВА.

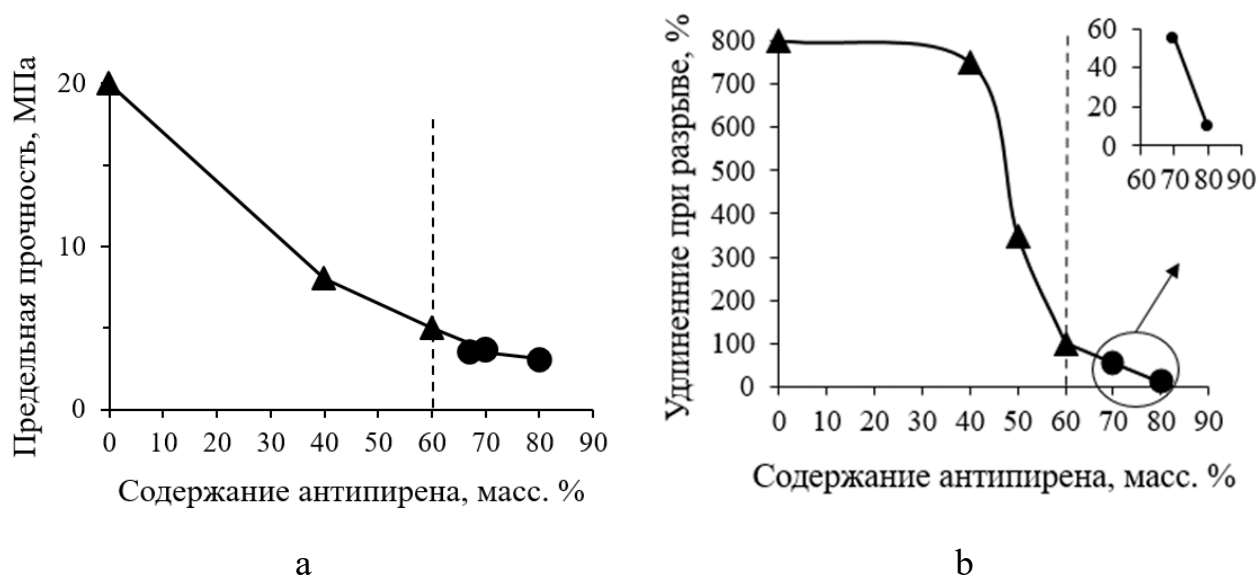


Рисунок 97- Зависимость предельной прочности (а) и удлинения при разрыве (б) от содержания антипирена

(значения для композиции с $\text{Al}(\text{OH})_3$ обозначены маркером треугольник;
с ПФА – маркер круг)

Результаты выполненного исследования представлены в работе [246].

ВЫВОДЫ

1) Методом экструзионного смешения получены термопластичные гибридные смеси на основе борной кислоты (БК) и полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), а также на основе полифосфата аммония (ПФА) и сополимера этилена и винилацетата (СЭВА) с содержанием неорганического компонента до 85 масс. %.

2) Установлено образование полиоксида бора (ПОБ) при поликонденсации БК в процессе смешения с ПЭНП. В композициях на основе низкомолекулярного ПФА формирование гибридной структуры связано с деполимеризацией ПФА и образованием низкомолекулярных продуктов в органической матрице СЭВА. Для композиций на основе высокомолекулярного ПФА обнаружено улучшение смачивания частиц ПФА расплавом СЭВА в результате термоокислительных превращений сополимера при смешении, что способствует усилению межфазного взаимодействия компонентов.

3) Исследование морфологии полученных смесей показало образование гетерофазной структуры типа «матрица-дисперсия», в которой неорганический полимерный компонент формирует дисперсную фазу, распределённую в непрерывной матрице гибкоцепного органического полимера.

4) Показано, что механические свойства полученных композиций зависят не только от содержания неорганического полимера, но и от температуры смешения. Полученные гибридные смеси с высоким содержанием неорганической фазы сохраняют способность к пластической деформации и не проявляют признаков хрупкого разрушения. Удлинение при разрыве гибридных композиций с максимальным содержанием неорганических компонентов достигает 212 %, что нехарактерно для высоконаполненных полимерных композиций с твёрдым дисперсным наполнителем.

5) Установлено частичное совмещение компонентов в композициях ПОБ/ПЭНП, проявляющееся в образовании гетерофазной структуры, где ПОБ присутствует не только в дисперсной фазе, но и частично в непрерывной полиэтиленовой матрице.

6) Обнаружено, что межмолекулярное взаимодействие между компонентами смесей наиболее выражено в композициях ПФА/СЭВА, в которых выделяющийся при термических превращениях ПФА аммиак реагирует с ацетатными группами СЭВА, что сопровождается образованием амидных групп и способствует химическому связыванию компонентов при смешении.

7) Установлено, что в исследуемых гибридных системах снижается тепловой эффект окисления органической фазы вследствие того, что при нагревании термопластичный антипирен образует барьер, затрудняющий доступ кислорода к органическому компоненту.

8) Впервые получены гибридные полимерные материалы, обладающие высоким кислородным индексом (КИ) вплоть до 95. Для композиций ПФА/СЭВА, содержащих 80 масс. % высокомолекулярного ПФА, значение КИ достигает 95, в то время как для низкомолекулярного ПФА КИ составляет 55, а для композиций ПОБ с ПЭНП – 45. Эти значения превышают характерный для термопластичных трудногорючих композиций уровень КИ, который обычно не превышает 40.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

БК – борная кислота

ВАц – винилацетатные звенья

ВМПЭ – высокомолекулярный полиэтилен

ДСК – дифференциально сканирующая калориметрия

КИ – кислородный индекс

НМС – низкомолекулярные соединения

ПА 6,12 – полиамид-6 и полиамид-12

ПБС – полибутиленсукцинат

ПЭТ – полиэтилентерефталат

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности

ПЭПА – полиэтиленполиамин

ПФА – полифосфат аммония

ПВХ - поливинилхлорид

ПП – полипропилен

ПОБ – полиоксид бора

ПТР – показатель текучести расплава

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

СЭВА – сополимер этилена и винилацетата

ТГА – термогравиметрический анализ

ТМА – термомеханический анализ

ЭТФЭ – этилентетрафторэтилен

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

σ_p – предельная прочность при растяжении

ϵ_p – удлинение при разрыве

E – модуль упругости при растяжении

$T_{\text{текуч}}$ – температура текучести

$T_{\text{размяг}}$ – температура размягчения

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fotopoulou K. N., Karapanagioti H. K. Degradation of various plastics in the environment // Hazardous chemicals associated with plastics in the marine environment / ed. by H. Takada, H. K. Karapanagioti. — The Handbook of Environmental Chemistry, vol. 78. — Cham : Springer, 2017. — P. 71-92.
2. Frias J. P. G. L., Nash R. Microplastics: finding a consensus on the definition // Marine Pollution Bulletin. — 2019. — Vol. 138. — P. 145-147.
3. Вторичная переработка пластмасс : структура и свойства добавок, оборудование, применение / под ред. Ф. Ла Мантия ; пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. — СПб. : Профессия, 2007. — 397 с.
4. Коршак В. В., Виноградова С. В. Зависимость термостойкости полимеров от их химического строения // Успехи химии. — 1968. — Т. 37, № 4. — С. 673-702.
5. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров / В. В. Коршак. — М. : Наука, 1970. — 418 с.
6. Коршак В. В. Термостойкие полимеры / В. В. Коршак. — М. : Наука, 1969. — 411 с.
7. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры / К.-У. Бюллер ; пер. с нем. Н. В. Афанасьева, Г. М. Цейтлина. — М. : Химия, 1984. — 1056 с.
8. Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю. А. Михайлин. — СПб. : Профессия, 2006. — 623 с.
9. Шипов О. В., Ульянов Г. А. Анализ пожаров на объектах АПК // Актуальные вопросы науки и хозяйства: новые вызовы и решения : сб. материалов ЛП Международ. студенч. науч.-практ. конф. (Тюмень, 29 марта 2019 г.). — Тюмень : Гос. аграр. ун-т Сев. Зауралья, 2019. — Ч. 2. — С. 746-752.
10. Пожары и пожарная безопасность в 2023 году : информ.-аналит. сб. / В. С. Гончаренко, Т. А. Чечетина, В. И. Сибирко [и др.]. — Балашиха : ФГБУ ВНИИПО МЧС России, 2024. — 110 с.

11. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность : справочник / [А. Н. Баратов и др.] ; под ред. А. Н. Баратова. – М. : Химия, 1987. – 269 с.
12. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Снижение горючести полимерных материалов / Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. – М. : Знание, 1981. – 63 с.
13. Капустин Н. О., Грушевенко Д. А. Оценка долгосрочных перспектив спроса на рынке пластиков в условиях трансформации отрасли // Проблемы прогнозирования. – 2023. – № 2 (197). – С. 126-140.
14. Теория горения и взрыва : сб. работ / кол. авт. ; АН СССР, Науч. совет по проблеме «Теоретические основы процессов горения», Ин-т физ. химии (Москва) ; отв. ред. Ю. В. Фролов. – М. : Наука, 1981. – 412 с.
15. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов / В. И. Кодолов. – М. : Химия, 1976. – 157 с.
16. Воробьев В. А., Андрианов Р. А., Ушков В. А. Горючесть полимерных строительных материалов / В. А. Воробьев, Р. А. Андрианов, В. А. Ушков. – М. : Стройиздат, 1978. – 225 с.
17. Демидов П. Г., Шандыба В. А., Щеглов П. П. Горение и свойства горючих веществ : учеб. пособие для пожар.-техн. уч-щ / П. Г. Демидов, В. А. Шандыба, П. П. Щеглов. – 2-е изд., перераб. – М. : Химия, 1981. – 272 с.
18. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов / Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. – М. : Наука, 1981. – 280 с.
19. Халтуринский Н. А., Попова Т. В., Берлин А. А. Горение полимеров и механизм действия антипиренов // Успехи химии. – 1984. – Т. 53, № 2. – С. 326-346.
20. Полимерные материалы с пониженной горючестью / В. В. Копылов, С. Н. Новиков, Л. А. Оксентьевич [и др.] ; под ред. А. Н. Праведникова. – М. : Химия, 1986. – 221 с.
21. Пожарная опасность строительных материалов / А. Н. Баратов, Р. А. Андрианов, А. Я. Корольченко [и др.] ; под ред. А. Н. Баратова. – М. : Стройиздат, 1988. – 380 с.

22. Скраливецкая М. С. Изучение горючести композиционных материалов на основе смесей полимеров : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / АН СССР, Ин-т хим. физики. – М., 1988. – 131 с.
23. Щеглов П. П., Иванников В. Л. Пожароопасность полимерных материалов / П. П. Щеглов, В. Л. Иванников. – М. : Стройиздат, 1992. – 106 с.
24. Берлин Ал. Ал. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 9. – С. 57-63.
25. Madorsky S. L. Thermal degradation of organic polymers. – New York : Interscience Publishers, 1964. – 309 p.
26. Cullis C. F., Hirschler M. M. The combustion of organic polymers. – Oxford : Clarendon Press, 1981. – 320 p.
27. Nelson G. L. (ed.). Fire and polymers. – ACS Symposium Series, No. 425. – Washington, D.C. : American Chemical Society, 1990. – 428 p.
28. Тимнат И. Ракетные двигатели на химическом топливе / И. Тимнат ; пер. с англ. В. А. Вебера, С. М. Фролова ; с предисл. авт. – М. : Мир, 1990. – 292 с.
29. Camino G., Luda M. P., Costa L. Combustion and fire retardance in polymeric materials // Journal de Physique IV France. – 1993. – Vol. 3, Suppl. C7. – P. C7-1539-C7-1542.
30. Elomaa M., Hupa M., Johansson L.-S. Combustion of polymeric materials // Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 1997. – Vol. 27, No. 2. – P. 137-197.
31. Boryniec S., Przygocki W. Polymer combustion processes. Part 1. Fundamental problems // Progress in Rubber and Plastics Technology. – 2000. – Vol. 16, No. 3. – P. 193-210.
32. Glassman I., Yetter R. A. Combustion. – 4th ed. – Amsterdam ; Boston : Academic Press, 2008. – 528 p.
33. Mukunda H. S. Understanding combustion. – Bangalore : Universities Press, 2009. – 254 p.
34. Turns S. R. An introduction to combustion: concepts and applications. – 3rd ed. – New York : McGraw-Hill, 2012. – 752 p.

35. Xie Q., Zhang H., Ye R. Experimental study on melting and flowing behavior of thermoplastics combustion based on a new setup with a T-shape trough // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 166, Iss. 2-3. – P. 1321-1325.
36. Xie Q., Tu R., Wang N., Ma X., Jiang X. Experimental study on flowing burning behaviors of a pool fire with dripping of melted thermoplastics // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – Vol. 267. – P. 48-54.
37. Joseph P., Tretsiakova-McNally S. Melt-flow behaviours of thermoplastic materials under fire conditions: recent experimental studies and some theoretical approaches // *Materials*. – 2015. – Vol. 8, No. 12. – P. 8793-8803.
38. Wall L. A. The mechanisms of pyrolysis, oxidation, and burning of organic materials. — (NBS Special Publication, No. 357). – Washington, D.C. : National Bureau of Standards, 1972. – 192 p.
39. Ceretti D. V. A., Edeleva M., Cardon L., D'hooge D. R. Molecular pathways for polymer degradation during conventional processing, additive manufacturing, and mechanical recycling // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28. – Art. 2344.
40. Иванова С. Р., Гумерова Э. Ф., Берлин Ал. Ал., Минскер К. С., Заиков Г. Е. Каталитическая деструкция полиолефинов. Перспективный метод регенерации мономеров // *Успехи химии*. – 1991. – Т. 60, № 2. – С. 430-447.
41. McCaffrey W. C., Cooper D. G., Kamal M. R. Tertiary recycling of polyethylene: mechanism of liquid production from polyethylene by thermolysis/reactive distillation // *Polymer Degradation and Stability*. – 1998. – Vol. 62, Iss. 3. – P. 513-521.
42. Mastral J. F., Berrueco C., Ceamanos J. Theoretical prediction of product distribution of the pyrolysis of high density polyethylene // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2007. – Vol. 80. – P. 427-438.
43. Mastalski I., Sidhu N., Zolghadr A., Maduskar S., Patel B., Uppili S., Go T., Wang Z., Neurock M., Dauenhauer P. J. Intrinsic millisecond kinetics of polyethylene pyrolysis via pulse-heated analysis of solid reactions // *Chemistry of Materials*. – 2023. – Vol. 35, Iss. 9. – P. 3379-3392.

44. Calinescu I., Psenovschi G., Cojocaru M., Chisega-Negrila C. G., Albulescu C., Brebu M., Trifan A., Ignat N. D., Chipurici P. Catalytic pyrolysis of low-density polyethylene waste // *Sustainability*. – 2024. – Vol. 16. – Art. 6788.
45. Гончикжапов М. Б. Исследование влияния добавок трифенилфосфата на кинетику термического разложения и горение полиэтилена : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.17 / ФГБУН Ин-т хим. кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН. – Новосибирск, 2016. – 132 с.
46. Гальченко А. Г. Высокотемпературный пиролиз полимерных материалов и влияние на него фосфорсодержащих ингибиторов горения : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06. – М., 1983. – 111 с.
47. Аминова Г. А., Мануйко Г. В., Дьяконов Г. С., Сопин В. Ф. Математическая модель диффузии низкомолекулярного вещества в полимерном материале // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1998. – Т. 40, № 10. – С. 1652-1658.
48. Di Blasi C. Transition between regimes in the degradation of thermoplastic polymers // *Polymer Degradation and Stability*. – 1999. – Vol. 64, Iss. 3. – P. 359-367.
49. Lautenberger C., Fernandez-Pello A. C. Generalized pyrolysis model for combustible solids // *Fire Safety Journal*. – 2009. – Vol. 44. – P. 819-839.
50. Syutkin V. M., Vyazovkin V. L., Grebenkin S. Oxygen diffusion in glassy poly(ethyl methacrylate): spatial correlation of jump rates // *Macromolecules*. – 2021. – Vol. 54, Iss. 21. – P. 10059-10067
51. Щёкин А. К., Кучма А. Е. Кинетическая теория стадии гомогенной нуклеации многокомпонентных капель и пузырьков: новые результаты // *Коллоидный журнал*. – 2020. – Т. 82, № 3. – С. 263-291.
52. Guastaferrero M., Vaccari M., Rossi F. How bubble formation and growth affect plastic pyrolysis process: a phenomenological investigation through dimensionless numbers // *Chemical Engineering Journal*. – 2025. – Vol. 519. – Art. 165598.
53. Зельдович Я. Б. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. – М. : Наука, 1984. – 374 с.

54. Семенов Н. Н. Цепные реакции / Н. Н. Семенов ; АН СССР, Ин-т хим. физики. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Наука, 1986. – 535 с.
55. Франк-Каменецкий Д. А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – 4-е изд. – Долгопрудный : Интеллект, 2008. – 407 с.
56. Li Y., Qi L., Liu Y., Qiao J., Wang M., Liu X., Li S. Recent advances in halogen-free flame retardants for polyolefin cable sheath materials // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – Art. 2876.
57. Скребков О. В., Костенко С. С., Смирнов А. Л. Колебательная неравновесность в реакции водорода с кислородом (обзор) // *Журнал технической физики*. – 2023. – Т. 93, вып. 8. – С. 1073-1093.
58. Antonov A. V., Reshetnikov I. S., Khalturinskij N. A. Combustion of char-forming polymeric systems // *Russian Chemical Reviews*. – 1999. – Vol. 68, No. 7. – P. 605-614.
59. Scharrel B., Perret B., Dittrich B., Ciesielski M., Krämer J., Müller P., Altstädt V., Zang L., Döring M. Flame retardancy of polymers: the role of specific reactions in the condensed phase // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2016. – Vol. 301, Iss. 1. – P. 9-35.
60. Гнедин Е. В., Козлова Н. В., Гитива Р. М., Федосеева О. Н., Севостьянов М. А., Новиков С. Н. Строение пенококсов, образующихся при пиролизе и горении полимеров, содержащих вспучивающиеся системы антипиренов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1991. – Т. 33, № 7. – С. 1568-1575.
61. Gilman J. W., Lomakin S. M., Kashiwagi T., VanderHart D. L., Nagy V. Characterization of flame-retarded polymer combustion chars by solid-state ^{13}C and ^{29}Si NMR and EPR // *Fire and Materials*. – 1998. – Vol. 22, No. 2. – P. 61-67.
62. Gilman J. W., Kashiwagi T., Harris R. H., Lomakin S. M., Lichtenhan J. D., Bolf A., Jones P. Char enhancing approaches to flame retarding polymers // *ADDITIVES'98 Meeting. Proceedings*. – Orlando, FL, 1998. – P. 1-20.
63. Camino G. Flame retardants: intumescent systems // *Plastics additives* / ed. by G. Pritchard. – London : Chapman & Hall, 1998. – P. 297-306.

64. Li B., Xu M. Effect of a novel charring–foaming agent on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – Vol. 91, Iss. 6. – P. 1380-1386.
65. Scharrel B. Phosphorus-based flame retardancy mechanisms—old hat or a starting point for future development? // *Materials*. – 2010. – Vol. 3. – P. 4710-4745.
66. Vahabi H., Laoutid F., Mehrpouya M., Saeb M. R., Dubois P. Flame retardant polymer materials: an update and the future for 3D printing developments // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2021. – Vol. 144. – Art. 100604.
67. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров / Н. Грасси ; пер. с англ. А. Н. Праведникова ; под ред. Ю. М. Малинского. – М. : Изд-во иностр. лит., 1959. – 252 с.
68. Тертерян Р. А., Браудо Е. Е., Динцес Л. И. Свободно-радикальная сополимеризация этилена // *Успехи химии*. – 1965. – Т. 34, № 4. – С. 666-702.
69. Camino G. Fire retardant polymer materials – new perspectives // *Fire Safety Science: Proceedings of the Eighth International Symposium*. – 2005. – Vol. 8, No. 1. – P. 101-110.
70. O’Nara M. M. Combustion of PVC // *Pure and Applied Chemistry*. – 1977. – Vol. 49. – P. 649-660.
71. Захарян Е. М., Петрухина Н. Н., Максимов А. Л. Направления вторичной химической переработки поливинилхлорида (обзор). Часть 1 // *Журнал прикладной химии*. – 2020. – Т. 93, вып. 9. – С. 1218-1262.
72. Fenimore C. P., Martin F. J. Flammability of polymers // *Combustion and Flame*. – 1966. – Vol. 10, Iss. 2. – P. 135-139.
73. Babrauskas V. Development of the cone calorimeter – a bench-scale heat release rate apparatus based on oxygen consumption // *Fire and Materials*. – 1984. – Vol. 8, No. 2. – P. 81-95.
74. Siat M., Le Bras M., Bourbigot S. Combustion behaviour of ethylene vinyl acetate copolymer-based intumescent formulations using oxygen consumption calorimetry // *Fire and Materials*. – 1998. – Vol. 22. – P. 119-128.

75. Lomakin S. M., Dubnikova I. L., Berezina S. M., Zaikov G. E. Thermal degradation and combustion of a polypropylene nanocomposite based on organically modified layered aluminosilicate // *Polymer Science. Series A.* – 2006. – Vol. 48, No. 1. – P. 72-84.
76. Scharrel B., Hull T. R. Development of fire-retarded materials-interpretation of cone calorimeter data // *Fire and Materials.* – 2007. – Vol. 31. – P. 327-354.
77. Lomakin S. M., Dubnikova I. L., Shchegolikhin A. N., Zaikov G. E., Kozlowski R., Kim G.-M., Michler G. H. Thermal degradation and combustion behavior of the polyethylene/clay nanocomposite prepared by melt intercalation // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* – 2008. – Vol. 94. – P. 719-726.
78. Кодолов В. И. Замедлители горения полимерных материалов. – М. : Химия, 1980. – 269 с.
79. Промышленные полимерные композиционные материалы / М. Ричардсон, Д. Филлипс, Б. Харрис [и др.] ; под ред. М. Ричардсона. – М. : Химия, 1980. – 472 с.
80. Машляковский Л. Н., Лыков А. Д., Репкин В. Ю. Органические покрытия пониженной горючести. – Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1989. – 183 с.
81. Fire retardant materials / ed. by A. R. Horrocks, D. Price. — Cambridge : Woodhead Publishing, 2001. – 532 p.
82. Ломакин С. М., Заиков Г. Е., Микитаев А. К., Кочнев А. М., Стоянов О. В., Шкодич В. Ф., Наумов С. В. Замедлители горения для полимеров // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2012. – Т. 15, № 7. – С. 71-86.
83. Shen J., Liang J., Lin X., Lin H., Yu J., Wang S. The flame-retardant mechanisms and preparation of polymer composites and their potential application in construction engineering // *Polymers.* – 2022. – Vol. 14. – Art. 82.
84. Troitzsch J. H. Fire performance durability of flame retardants in polymers and coatings // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research.* – 2024. – Vol. 7, Iss. 3. – P. 263-272.
85. Zanetti M., Kashiwagi T., Falqui L., Camino G. Cone calorimeter combustion and gasification studies of polymer layered silicate nanocomposites // *Chemistry of Materials.* – 2002. – Vol. 14, Iss. 2. – P. 881-887.

86. Kashiwagi T., Du F., Douglas J. F., Winey K. I., Harris R. H. Jr., Shields J. R. Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites // *Nature Materials*. – 2005. – Vol. 4. – P. 928-933.
87. Flame retardant polymer nanocomposites / ed. by A. B. Morgan, C. A. Wilkie. – Hoboken : John Wiley & Sons, 2007. – 512 p.
88. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.-M., Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2009. – Vol. 63. – P. 100-125.
89. He W., Song P., Yu B., Fang Z., Wang H. Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants // *Progress in Materials Science*. – 2020. – Vol. 114. – Art. 100687.
90. Wang M., Yin G.-Z., Yang Y., Fu W., Díaz Palencia J. L., Zhao J., Wang N., Jiang Y., Wang D.-Y. Bio-based flame retardants to polymers: a review // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. – 2023. – Vol. 6, Iss. 2. – P. 132-155.
91. Kumar M., Barbhai M. D. Sustainable fire safety solutions: bioactive natural polysaccharides and secondary metabolites as innovative fire retardants for textiles // *Emergency Management Science and Technology*. – 2023. – Vol. 3. – Art. 17.
92. Zuluaga-Parra J. D., Ramos-de Valle L. F., Sánchez-Valdéz S., Faverzani-Magnago R., da Silva A., da Silva L. Synergistic effect between ammonium polyphosphate-functionalized poly(lactic acid) and phosphated avocado seed on the flame-retardant properties of poly(lactic acid)/ethylene–vinyl acetate copolymer composites // *Iranian Polymer Journal*. – 2025. – Vol. 34. – P. 1-15.
93. Salmeia K. A., Fage J., Liang S., Gaan S. An overview of mode of action and analytical methods for evaluation of gas phase activities of flame retardants // *Polymers*. – 2015. – Vol. 7. – P. 504-526.
94. Zaikov G. E., Lomakin S. M. Ecological issue of polymer flame retardancy // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – Vol. 86, No. 10. – P. 2449-2462.

95. DiGangi J., Blum A., Bergman Å., de Wit C. A., Lucas D., Mortimer D., Schechter A., Scheringer M., Shaw S. D., Webster T. F. San Antonio statement on brominated and chlorinated flame retardants // *Environmental Health Perspectives*. – 2010. – Vol. 118. – P. 516-518.
96. Li J., Zhao H., Liu H., Sun J., Wu J., Liu Q., Zheng Y., Zheng P. Recent advances in metal-family flame retardants: a review // *RSC Advances*. – 2023. – Vol. 13. – P. 22639-22662.
97. Roda E., Galletti F., Truscillo A., Gambarotti C. Flame behaviour of magnesium and aluminium hydroxide-filled polymer composites used in power and telecom cables // *Plastics, Rubber and Composites: Macromolecular Engineering*. – 2022. – Vol. 51, No. 4. – P. 185-195.
98. Weil E. D., Levchik S. V. Flame retardants for plastics and textiles: practical applications. – 2nd ed. – Munich : Carl Hanser Verlag, 2015. – 398 p.
99. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / отв. ред. Н. С. Ениколопан ; АН СССР, Ин-т хим. физики. – М. : Наука, 1988. – 368 с.
100. Агафонова А. И., Коваль Е. О., Майер Э. А. Композиции полипропилена пониженной горючести // *Известия Томского политехнического университета*. – 2011. – Т. 318, № 3. – С. 136-140.
101. Bazhenov S. The effect of particles on failure modes of filled polymers // *Polymer Engineering & Science*. – 1995. – Vol. 35, Iss. 10. – P. 813-822.
102. Sole B. M. The abrasive wear behaviour of mineral-filled polypropylene : PhD thesis. – Cape Town : University of Cape Town, 1997. – 278 p.
103. Deformation behavior of composites based on low-density polyethylene and hollow glass spheres // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2009. – Vol. 82. – P. 1472-1478.
104. Mostovoy A., Bekeshev A., Tastanova L., Akhmetova M., Bredihin P., Kadykova Y. The effect of dispersed filler on mechanical and physicochemical properties of polymer composites // *Polymers and Polymer Composites*. – 2020. – Vol. 29, No. 6. – P. 583-590.

105. Huang H., Tian M., Liu L., Liang W., Zhang L. Effect of particle size on flame retardancy of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -filled ethylene vinyl acetate copolymer composites // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – Vol. 100, No. 6. – P. 4461-4469.
106. Chulieieva O. Effect of flame retardant fillers on the fire resistance and physical-mechanical properties of polymeric compositions // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2017. – No. 5/12 (89). – P. 65-70.
107. Wang N., Xiang D., Mo P., Lu Y. Flame retardant low density polyethylene with aluminium hydroxide/commercial fire retardants FR01 synergistic system // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vols. 652-654. – P. 485-489.
108. Arzhakova O. V., Kopnov A. Yu., Chaplygin D. K., Yarysheva A. Yu., Dolgova A. A. Flame-retardant nanocomposite polymeric materials based on high-density polyethylene and aluminum hydroxide nanoparticles // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2022. – Vol. 92. – P. 1963-1971.
109. Camino G., Costa L. Mechanism of intumescence in fire retardant polymers // *Reviews in Inorganic Chemistry*. – 1986. – Vol. 8, Nos. 1-2. – P. 69-100.
110. Camino G., Lomakin S. M. Intumescent materials // *Fire retardant materials* / ed. by A. R. Horrocks, D. Price. – Cambridge : Woodhead Publishing, 2001. – P. 318-336.
111. Bourbigot S., Le Bras M., Duquesne S., Rochery M. Recent advances for intumescent polymers // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2004. – Vol. 289. – P. 499-511.
112. Ненахов С. А., Пименова В. П. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония (обзор литературы) // *Пожаровзрывобезопасность*. – 2010. – Т. 19, № 8. – С. 11-53.
113. Zybina O., Gravit M. Intumescent coatings for fire protection of building structures and materials. – Cham : Springer, 2020. – 210 p.
114. Zav'yalov D. E., Zybina O. A., Mitrofanov V. V., Mnatsakanov S. S. Comparative study of the behavior of ammonium phosphate in fireproofing intumescent formulations // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2012. – Vol. 85. – P. 150-152.

115. Хашхожева Р. Р. Композитные материалы пониженной горючести на основе полибутилентерефталата и монтмориллонита, модифицированного интумесцентными соединениями : дис. ... канд. техн. наук : 02.00.06. – Нальчик, 2016. – 136 с.
116. Богданова В. В., Кобец О. И. Огнетеплозащитные свойства термовспенивающихся композитов на основе полиолефинов в зависимости от природы и содержания наполнителей // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – Т. 4, № 4. – С. 64-71.
117. Bogdanova V. V., Kobets O. I., Buraya O. N., Ustinov A. A., Zybina O. A. Intumescent compounds for fireproofing of polymer pipelines // Magazine of Civil Engineering. – 2022. – Vol. 116, No. 8. – Art. 11607.
118. Богданова В. В., Кобец О. И., Перевозникова А. Б. Термические превращения компонентов наполнителя и их влияние на огнестойкость // Свиридовские чтения : сб. ст. – Минск, 2024. – Вып. 20. – С. 13-24.
119. Roumeliotis P., Drummer D. Ammonium polyphosphate and pentaerythritol as a flame-retardant system for polyamide 12 in selective laser sintering // Progress in Additive Manufacturing. – 2025. – Vol. 10. – P. 4021-4029.
120. Галигузов А. А., Яшин Н. В., Авдеев В. В. Термические свойства материалов на основе этиленвинилацетата и различных антипиренов при термоокислительном разложении // Пластические массы. – 2024. – № 5. – С. 3-10.
121. Mosnáček J., Basfar A. A., Shukri T. M., Bahattab M. A. Poly(ethylene vinyl acetate) (EVA)/low density polyethylene (LDPE)/ammonium polyphosphate (APP) composites cross-linked by dicumyl peroxide for wire and cable applications // Polymer Journal. – 2008. – Vol. 40. – P. 460-464.
122. Faghihi J., Morshedian J., Ahmadi S. Effect of alumina trihydrate and borax on fire retardancy and mechanical properties of high density polyethylene (HDPE) compounds // Polymers and Polymer Composites. – 2010. – Vol. 18, No. 2. – P. 113-122.

123. Yen Y.-Y., Wang H.-T., Guo W.-J. Synergistic flame retardant effect of metal hydroxide and nanoclay in EVA composites // *Polymer Degradation and Stability*. – 2012. – Vol. 97, Iss. 6. – P. 863-869.
124. Vahabi H., Gholami F., Karaseva V., Laoutid F., Mangin R., Sonnier R., Saeb M. R. Novel nanocomposites based on poly(ethylene-co-vinyl acetate) for coating applications: The complementary actions of hydroxyapatite, MWCNTs and ammonium polyphosphate on flame retardancy // *Progress in Organic Coatings*. – 2017. – Vol. 113. – P. 207-217.
125. Lou F., Wu K., Wang Q., Qian Z., Li S., Guo W. Improved flame-retardant and ceramifiable properties of EVA composites by combination of ammonium polyphosphate and aluminum hydroxide // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11. – Art. 125.
126. Çetin A., Erzengin S. G., Alp F. B. Various combinations of flame retardants for poly(vinyl chloride) // *Open Chemistry*. – 2019. – Vol. 17, No. 1. – P. 980-987.
127. Chen W., Li H., Li L., Wang X. Reinforcing condensed phase flame retardancy through surface migration of brucite@zinc borate-incorporated systems // *ACS Omega*. – 2020. – Vol. 5, No. 43. – P. 28186-28195.
128. Xu J., Ou H., Shan X., Liu B., Jiang J., Xu G. Investigation of novel intumescent flame retardant low-density polyethylene based on SiO₂@MAPP and double pentaerythritol // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2020. – Vol. 137, Iss. 41. – Art. 49242.
129. Zaripov I. I., Vikhareva I. N., Buylova E. A., Berestova T. V., Mazitova A. K. Additives to reduce the flammability of polymers // *Nanotechnologies in Construction : A Scientific Internet-Journal*. – 2022. – Vol. 14, No. 2. – P. 156-161.
130. Абдулалиев Ф. А., Лебедев А. Ю., Цанг Д. А. Исследование пожарной опасности полимерных композиционных материалов // *Вестник Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России*. – 2015. – № 2. – С. 38-48.
131. Mouritz A. P., Gibson A. G. Fire properties of polymer composite materials. – Dordrecht : Springer, 2006. – 401 p.

132. Malik N., Shrivastava S. Synthesis and characterization of fire resistance polymeric coating solution for carbon-blended aluminized (E-glass-based) and non-aluminized fabric // *The Journal of The Textile Institute.* – 2019. – Vol. 110, No. 12. – P. 1710-1715.
133. Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал. Полимерные композиционные материалы пониженной горючести, армированные химическими волокнами // *Успехи химии.* – 1988. – Т. 57, № 7. – С. 1191-1200.
134. Kumar R., Gunjal J., Chauhan S. Effect of borax-boric acid and ammonium polyphosphate on flame retardancy of natural fiber polyethylene composites // *Maderas. Ciencia y Tecnología.* – 2022. – Vol. 24. – Art. 34. – P. 1-10.
135. Берлин А. А., Халтуринский Н. А., Шаулов А. Ю. Полимерные материалы пониженной горючести // *Горение и плазмохимия.* – 2006. – Т. 4, № 2. – С. 79-88.
136. Wang Z. Z., Zhang B., Jiang P. K. Flammability and mechanical properties of EVA composites containing ammonium polyphosphate microcapsules // *Advanced Materials Research.* – 2012. – Vols. 466-467. – P. 267-271.
137. Wang B., Qian X., Shi Y., Yu B., Hong N., Song L., Hu Y. Cyclodextrin microencapsulated ammonium polyphosphate: preparation and its performance on the thermal, flame retardancy and mechanical properties of ethylene vinyl acetate copolymer // *Composites Part B: Engineering.* – 2015. – Vol. 69. – P. 22-30.
138. Аржаков М. С. Химия и физика полимеров. Краткий справочник : учебное пособие / М. С. Аржаков. – Санкт-Петербург : Лань, 2020. – 344 с.
139. Шаулов А. Ю. Неорганические и гибридные полимеры и композиты на основе полиоксидов : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.06. – Москва, 2015. – 402 с. : ил.
140. Неорганические полимеры : сб. пер. из иностр. период. лит. / под ред. В. И. Спицына, И. Д. Колли. – Москва : Изд-во иностранной литературы, 1961. – 470 с.
141. Бонно И. Элементоорганические полимеры // *Успехи химии.* – 1965. – Т. 34, № 5. – С. 850-894.
142. Коршак В. В., Замятина В. А., Бекасова Н. И. Борорганические полимеры. – Москва : Наука, 1975. – 253 с.

143. Paine R. T. Processing of boron-nitrogen preceramic polymers // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. – 1992. – Vol. 2, No. 2. – P. 129–147.
144. Mark J. E., Allcock H. R., West R. *Inorganic polymers*. – 2nd ed. – Oxford : Oxford University Press, 2005. – 338 p.
145. Неорганические полимеры / под ред. Ф. Стоуна, В. Грэхема ; пер. с англ. ; под ред. И. В. Тананаева. – Москва : Мир, 1965. – 435 с.
146. Синтезы неорганических соединений : в 3 т. / под ред. У. Джолли ; пер. с англ. А. Д. Власова, А. И. Зарубина ; под ред. И. В. Тананаева. – Москва : Мир, 1966-1970. Т. 1. – 1966. – 277 с.
147. Ван-Везер Дж. Неорганические полимеры // *Успехи химии*. – 1969. – Т. 38, № 6. – С. 1108-1124.
148. Коршак В. В. Прогресс полимерной химии. – Москва : Наука, 1965. – 414 с.
149. Станцо В. В. Неорганические полимеры. – Москва : Знание, 1965. – 30 с.
150. Сироткин О. С. Неорганические полимерные вещества и материалы (безуглеродные макромолекулы и полимеры). – Казань : Казанский государственный энергетический университет, 2002. – 287 с.
151. Семчиков Ю. Д. Неорганические полимеры // *Соросовский образовательный журнал*. – 1996. – № 10. – С. 57-62.
152. Deng Y., Huang Z., Feringa B. L., Tian H., Zhang Q., Qu D.-H. Converting inorganic sulfur into degradable thermoplastics and adhesives by copolymerization with cyclic disulfides // *Nature Communications*. – 2024. – Vol. 15. – Art. 3855.
153. Тарасова Н. П., Кривобородов Е. Г., Межуев Я. О. Современные тенденции в синтезе неорганических и элементоорганических фосфор- и серосодержащих полимеров (обзор) // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. – 2023. – Т. 512. – С. 5-20.
154. Hirata S., Shigeta Y., Xantheas S. S., Bartlett R. J. Helical organic and inorganic polymers // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2023. – Vol. 127, No. 15. – P. 3556-3583.

155. Шаулов А. Ю. Моноэлементные полимеры. Структура и свойства // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2006. – Т. 48, № 11. – С. 2063-2080.
156. Берлин Ал. Ал., Шаулов А. Ю. Природные и искусственные конструкционные материалы // Материаловедение : научно-технический журнал. – 2005. – № 2 (95). – С. 20-27.
157. Шаулов А. Ю., Скачкова В. К., Саламатина О. Б., Руднев С. Н., Щеголихин А. Н., Ломакин С. М., Айххофф У., Штоернагель Ш., Самойленко А. А., Берлин А. А. Синтез смеси неорганического и органического полимеров из о-борной кислоты и капролактама // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2006. – Т. 48, № 3. – С. 397-403.
158. Stegno E. V., Bychkova V. Yu., Abramova N. A., Gracheva A. V., Lalayan V. M., Shaulov A. Yu., Berlin A. A. Low-melting hybrid thermoplastics of ammonium polyphosphate // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2024. – Vol. 18, No. 3. – P. 740-744.
159. Шаулов А. Ю., Владимиров Л. В., Грачев А. В., Лалаян В. М., Нечволодова Е. М., Сакович Р. А., Скачкова В. К., Стегно Е. В., Ткаченко Л. А., Патлажан С. А., Берлин А. А. Неорганические и гибридные полимеры и композиты // Химическая физика. – 2020. – Т. 39, № 1. – С. 75-82.
160. Нечволодова Е. М., Сакович Р. А., Грачев А. В., Глаголев Н. Н., Мотякин М. В., Шаулов А. Ю., Берлин А. А. Поликомплексы продуктов поликонденсации борной кислоты и п-фенилендиамина // Химическая физика. – 2017. – Т. 36, № 5. – С. 82-86.
161. Замятина В. А., Бекасова Н. И. Полимерные соединения бора // Успехи химии. – 1961. – Т. 30, № 1. – С. 48–59.
162. Муравлёв Ю. Б., Самойленко А. А., Тарасов В. П., Шаулов А. Ю., Берлин А. А. Структура и термические превращения борной кислоты по данным ЯМР // Доклады Российской академии наук. – 2007. – Т. 417, № 5. – С. 650-653.

163. Shen C. Y., Stahlheber N. E., Dyroff D. R. Preparation and characterization of crystalline long-chain ammonium polyphosphates // *Journal of the American Chemical Society*. – 1969. – Vol. 91, No. 1. – P. 62-67.
164. Жданов Ю. Ф. Химия и технология полифосфатов. – Москва : Химия, 1979. – 239 с.
165. Watanabe M., Sakurai M., Maeda M. Preparation of ammonium polyphosphate and its application to flame retardant // *Phosphorus Research Bulletin*. – 2009. – Vol. 23. – P. 35-44.
166. Hansen-Bruhn I., Craig J. L., Hinge M., Hull T. R. Ammonium polyphosphates: Correlating structure to application // *European Polymer Journal*. – 2025. – Vol. 223. – Art. 113644.
167. García-Martínez J.-M., Collar E. P. Organic–inorganic hybrid materials // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – Art. 86.
168. Saveleva M. S., Eftekhari K., Abalymov A., Douglas T. E. L., Volodkin D., Parakhonskiy B. V., Skirtach A. G. Hierarchy of hybrid materials-The place of inorganics in-inorganics in it, their composition and applications // *Frontiers in Chemistry*. – 2019. – Vol. 7. – Art. 179.
169. Gomez-Romero P., Pokhriyal A., Rueda-García D., Bengoa L. N., González-Gil R. M. Hybrid materials: A metareview // *Chemistry of Materials*. – 2024. – Vol. 36, No. 1. – P. 8-27.
170. Samiey B., Cheng C. H., Wu J. Organic–inorganic hybrid polymers as adsorbents for removal of heavy metal ions from solutions: A review // *Materials*. – 2014. – Vol. 7, No. 2. – P. 673-726.
171. Owens G. J., Singh R. K., Foroutan F., Alqaysi M., Han C.-M., Mahapatra C., Kim H.-W., Knowles J. C. Sol-gel based materials for biomedical applications // *Progress in Materials Science*. – 2016. – Vol. 77. – P. 1-79.
172. Pomogailo A. D. Hybrid polymer-inorganic nanocomposites // *Russian Chemical Reviews*. – 2000. – Vol. 69, No. 1. – P. 53-80.

173. Tsvetkova I. N., Shilova O. A., Shilov V. V., Bityurin N. M., Murin I. V. Sol-gel synthesis and investigation of hybrid organic-inorganic borosilicate nanocomposites // *Glass Physics and Chemistry*. – 2006. – Vol. 32, No. 2. – P. 218-227.
174. Kumar V., Kalia S., Swart H. C. *Conducting polymer hybrids*. – Cham : Springer, 2017. – 336 p.
175. Venditti I. Metal nanoparticles–polymers hybrid materials I // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – Art. 3117.
176. Lazanas A. C., Katsouras A., Spanos M., Manesi G.-M., Moutsios I., Vashurkin D. V., Moschovas D., Gioti C., Karakassides M. A., Gregoriou V. G. Synthesis and characterization of hybrid materials derived from conjugated copolymers and reduced graphene oxide // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – Art. 5292.
177. Garnier M., Sabbah M., Ménager C., Griffete N. Hybrid molecularly imprinted polymers: The future of nanomedicine? // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – Art. 3091.
178. Díez-Pascual A. M. Inorganic-nanoparticle modified polymers // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – Art. 1979.
179. Zhao H., Yang Z., Guo L. Nacre-inspired composites with different macroscopic dimensions: Strategies for improved mechanical performance and applications // *NPG Asia Materials*. – 2018. – Vol. 10. – P. 1-22.
180. Daud N., Shanks R. A. Highly-filled hybrid composites prepared using centrifugal deposition // *Journal of Polymer Engineering*. – 2014. – Vol. 34, No. 9. – P. 875-881.
181. Roy A., Naskar A., Ghosh A., Adhikari J., Saha P., Ghosh M. Hybrid plastics and natural materials // *Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers* / ed. by M. J. Kutz. – Oxford : Elsevier, 2022. – Vol. 3. – P. 288-305.
182. Shaulov A. Yu., Grachev A. V., Avramenko N. V., Bychkova V. Yu., Lyubimova A. V., Berlin A. A. Ultralow melting ammonium polyphosphate compounds // *Glass Physics and Chemistry*. – 2024. – Vol. 50, No. 1. – P. 61-67.

183. Лалаян В. М., Стегно Е. В., Никитин А. В., Самойленко А. А., Грачев А. В., Хазанов И. И., Шаулов А. Ю., Копылов В. М., Берлин А. А. Гибридная смола на основе элементоорганического и неорганического олигомеров // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2015. – Т. 57, № 1. – С. 26-30.
184. Прут Э. В., Зеленецкий А. Н. Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере-реакторе // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 1. – С. 72-87.
185. Зеленецкий А. Н., Сизова М. Д., Волков В. П., Зеленецкий С. Н., Болдуев В. С. Модификация полиолефинов методами реактивной экструзии: сравнение расплавной и твердотельной модификации, проводимой на одинаковом оборудовании // Пластические массы. – 2019. – № 11-12. – С. 21-26.
186. Кахраманов Н. Т., Курбанова Р. В., Гулиев А. Д., Осипчик В. С. Реакционная экструзия органо-неорганических гибридных гелей на основе модифицированных полиолефинов и аппретированных минеральных наполнителей // Пластические массы. – 2021. – № 1-2. – С. 57-61.
187. Шаулов А. Ю., Алиев И. И., Люпманова А. Ю., Заркина Т. С., Барашкова И. И., Вассерман А. М., Берлин Ал. Ал. О структуре композиций на основе смесей полиоксидов бора с полиэтиленом // Доклады Академии наук. – 2007. – Т. 413, № 2. – С. 210-212.
188. Чалых А. Е., Герасимов В. К., Алиев А. Д., Люпманова А. Ю., Шаулов А. Ю., Берлин Ал. Ал. Растворимость, диффузия и фазовая структура гибридных композитов полиолефины–борная кислота // Доклады Академии наук. – 2008. – Т. 423, № 2. – С. 198-201.
189. Ilyin S. O., Malkin A. Y., Kulichikhin V. G., Shaulov A. Yu., Stegno E. V., Berlin A. A., Patlazhan S. A. Rheological properties of polyethylene/metaboric acid thermoplastic blends // Rheologica Acta. – 2014. – Vol. 53. – P. 467-475.
190. Стегно Е. В., Зуев К. В., Грачев А. В., Лалаян В. М., Патлажан С. А., Шаулов А. Ю., Берлин Ал. Ал. Особенности течения расплавов смесей полиэтилена и олигомера оксида бора // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2014. – Т. 56, № 2. – С. 170-173.

191. Stegno E. V., Lalayan V. M., Grachev A. V., Vladimirov L. V., Berezkina N. G., Shaulov A. Yu., Patlazhan S. A., Berlin A. A. Orientation effects in hybrid-polymer mixtures // *Polymer Science. Series D.* – 2018. – Vol. 11, No. 2. – P. 209-214.
192. Stegno E. V., Lalayan V. M., Berezkina N. G., Grachev A. V., Shaulov A. Yu., Berlin A. A., Patlazhan S. A. Abnormal mechanical properties of composites based on boron oxide oligomer/polyethylene blends // *Polymer Engineering & Science.* – 2019. – Vol. 40, No. 3. – P. 916-923.
193. Шаулов А. Ю., Ломакин С. М., Рахимкулов А. Д., Коверзанова Е. В., Щеголихин А. Н., Глушенко П. Б., Шилкина Н. Г., Берлин Ал. Ал. Высокотемпературная термодеструкция полиэтилена в матрице неорганического полиоксида // *Доклады Академии наук.* – 2004. – Т. 398, № 3. – С. 361-365.
194. Stegno E. V., Lalayan V. M., Grachev A. V., Vladimirov L. V., Nelyub V. A., Shaulov A. Yu., Berlin A. A. Characteristics of hybrid mixtures of boron polyoxide and copolymer of ethylene with vinyl acetate // *Polymer Science. Series D.* – 2018. – Vol. 11, No. 4. – P. 426-430.
195. Стегно Е. В., Лалаян В. М., Грачев А. В., Владимиров Л. В., Нелюб В. А., Шаулов А. Ю., Берлин А. А. Свойства гибридных смесей полиоксида бора и сополимера этилена с винилацетатом // *Все материалы. Энциклопедический справочник.* — 2018. — № 5. — С. 2–7.
196. Игнатьева Л. Н., Савченко Н. П., Лалаян В. М., Зверев Г. А., Усольцева Т. И., Устинов А. Ю., Шаулов А. Ю., Берлин А. А., Бузник В. М. Строение композиционного материала на основе оксифторидного стекла и низкоплавкого фторпласта // *Журнал физической химии.* – 2016. – Т. 90, № 9. – С. 1374-1380.
197. Ignatieva L. N., Savchenko N. N., Lalayan V. M., Zverev G. A., Goncharuk V. K., Ustinov A. Yu., Shaulov A. Yu., Berlin A. A., Bouznik V. M. Composite material based on fluoroplast and low melting oxyfluoride glass // *Polymer Engineering & Science.* – 2017. – Vol. 57, No. 6. – P. 566-569.
198. Игнатьева Л. Н., Маценко В. А., Шаулов А. Ю., Лалаян В. М., Стегно Е. В., Зверев Г. А., Масленникова И. Г. Композитные материалы на основе фторопласта

Ф-4МБ и низкоплавкого оксифторидного стекла // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93, № 9. – С. 1300-1305.

199. Лалаян В. М., Стегно Е. В., Грачев А. В., Игнатьева Л. Н., Гончарук В. К., Шаулов А. Ю., Берлин А. А., Бузник В. М. Композиционные материалы на основе фторполимеров и оксифторидных стекол // Доклады Академии наук. – 2016. – Т. 468, № 6. – С. 648-651.

200. Shaulov A. Yu., Addiego F., Eloy Federico C., Stegno E. V., Grachev A. V., Patlazhan S. A. Heat-resistant polymer composites based on ethylene tetrafluoroethylene mixed with inorganic polyoxides // Materials. – 2021. – Vol. 14, No. 4. – Art. 969.

201. Urman K., Otaigbe J. U. New phosphate glass/polymer hybrids—Current status and future prospects // Progress in Polymer Science. – 2007. – Vol. 32. – P. 1462-1498.

202. Otaigbe J. U. Hybridize materials to maximize profit and performance // Plastics Engineering. – 2012. – Vol. 68, No. 7. – P. 26-29.

203. Urman K., Schweizer T., Otaigbe J. U. Rheology of tin fluorophosphate glass/polyamide 12 hybrids in the low concentration regime // Journal of Rheology. – 2007. – Vol. 51, No. 6. – P. 1171-1187.

204. Meng Y., Otaigbe J. U. Mechanism of unexpected viscosity decrease of polymer melts by low-T_g inorganic phosphate glass during processing // Applied Rheology. – 2011. – Vol. 21. – Art. 42654.

205. Rawal A., Kong X., Meng Y., Otaigbe J. U., Schmidt-Rohr K. Reduced crystallinity and mobility of nylon-6 confined near the organic–inorganic interface in a phosphate glass-rich nanocomposite detected by ¹H–¹³C NMR // Macromolecules. – 2011. – Vol. 44, No. 20. – P. 8100-8105.

206. Urman K., Iverson D., Otaigbe J. U. Study of the effects of melt blending speed on the structure and properties of phosphate glass/polyamide 12 hybrid materials // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol. 105, No. 3. – P. 1297-1308.

207. Urman K., Otaigbe J. U. Novel phosphate glass/polyamide 6 hybrids: Miscibility, crystallization kinetics, and mechanical properties // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2006. – Vol. 44, No. 2. – P. 441-450.

208. Belyamani I., Otaigbe J. U., Fielding W. R. Development of new sustainable inorganic flame retardant additive system for polyamide 6,6 with improved performance // *Polymer Engineering & Science*. – 2015. – Vol. 55, No. 8. – P. 1741-1748.
209. Urman K., Schweizer T., Otaigbe J. U. Uniaxial elongational flow effects and morphology development in LDPE/phosphate glass hybrids // *Rheologica Acta*. – 2007. – Vol. 46. – P. 989-1001.
210. Fulchini S., Leclerc O., Ylla N., Otaigbe J. U., Bounor-Legaré V., Fulchiron R. In situ high aspect ratio development of phosphate glass fillers in polybutylene succinate-based composites // *Polymer Composites*. – 2026. – Vol. 47, No. 9. – P. 8236-8248.
211. Guschl P. C., Otaigbe J. U., Loong C.-K. Investigation of phase behavior during melt processing of novel inorganic-organic polymer hybrid material // *Polymer Engineering and Science*. – 2004. – Vol. 44, No. 9. – P. 1692-1701.
212. Пат. 2855241 Рос. Федерация, МПК C08J 3/20, C09K 21/14, C09K 21/04, C08L 23/08, C08K 3/32. Способ получения огнестойкого полимерного материала и огнестойкий полимерный материал / Шаулов А. Ю., Стегно Е. В., Новиков В. А., Берлин А. А. ; патентообладатель ФИЦ ХФ РАН. – № 2024130249 ; заявл. 07.10.2024 ; опубл. 30.01.2026, Бюл. № 4. – С. 8.
213. Пат. 2865770 Рос. Федерация, МПК C08J 3/20, C09K 21/14, C09K 21/04, C08L 23/08, C08K 3/32. Способ получения огнестойкого полимерного материала и огнестойкий полимерный материал / Шаулов А. Ю., Стегно Е. В., Новиков В. А., Берлин А. А. ; патентообладатель ФИЦ ХФ РАН. – № 2024130249 ; заявл. 07.10.2024 ; опубл. 09.07.2026, Бюл. № 19. – С. 8.
214. Plyusnina I. O., Nikulova U. V., Khasbiullin R. R., Shapagin A. V. Regulation of the phase structure in the crystallizing curing system PCL–DGEBA // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16. – Art. 2695.
215. Gautam C., Yadav A., Mishra V., Vikram K. Synthesis, IR and Raman spectroscopic studies of (Ba,Sr)TiO₃ borosilicate glasses with addition of La₂O₃ // *Open Journal of Inorganic Non-metallic Materials*. – 2012. – Vol. 2. – P. 47–54.

216. He F., He Z., Xie J., Li Y. IR and Raman spectra properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ quaternary glass system // American Journal of Analytical Chemistry. – 2014. – Vol. 5. – P. 1142-1150.
217. Maniu D., Iliescu T., Ardelean I., Cinta-Pinzaru S., Tarcea N., Kiefer W. Raman study on $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ glasses // Journal of Molecular Structure. – 2003. – Vol. 651-653. – P. 485-488.
218. Meera B. N., Sood A. K., Chandrabhas N., Ramakrishna J. Raman study of lead borate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1990. – Vol. 126, No. 3. – P. 224-230.
219. Nyquist R. Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. – San Diego : Academic Press, 2001. – 1068 p.
220. Smith B. C. The infrared spectra of polymers, VI: Polymers with C–O bonds // Spectroscopy. – 2022. – Vol. 37, No. 5. – P. 15-19, 27.
221. Wolfgang G., Sabine S. Polymer Testing. – Munich : Hanser, 2013. – 678 p.
222. Novikov V. A., Stegno E. V., Grachev A. V., Aybush A. V., Budylin N. Yu., Nikulova U. V., Shapagin A. V., Shaulov A. Yu., Berlin A. A. Structure and Properties of Non-Flammable Deformable Hybrid Composites of Boron Polyoxide/Polyethylene // Journal of Applied Polymer Science. – 2025. – Vol. 142, iss. 42. – Art. e57640.
223. Shaulov A. Yu., Vladimirov L. V., Avramenko N. V., Grachev A. V., Parfenova A. M. Low-temperature phosphate composition // Russian Chemical Bulletin. – 2022. – Vol. 71. – P. 2103-2107.
224. Plyusnina I. O., Budylin N. Yu., Shapagin A. V. Phase equilibria, diffusion and structure in the epoxypolycaprolactone system // Polymers. – 2022. – Vol. 15. – Art. 117.
225. Dechant J. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. – Berlin : Akademie-Verlag, 1972.
226. Купцов А. Х., Жижин Г. Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. – Москва : Техносфера, 2013.

227. Cheng J., Niu S., Ma D., Zhou Y., Zhang F., Qu W., Wang D., Li S., Zhang X., Chen X. Effects of ammonium polyphosphate microencapsulated on flame retardant and mechanical properties of the rigid polyurethane foam // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2020. – Vol. 137. – Art. 49591.
228. Yang Y., Dai Z., Liu M., Jiang H., Fan C., Wang B., Tang G., Wang H. Flame retardant rigid polyurethane foam composites based on microencapsulated ammonium polyphosphate and microencapsulated expanded graphite // *Journal of Macromolecular Science, Part A*. – 2021. – Vol. 58, No. 10. – P. 659-668.
229. Wang W., McMurray J. S. A selective method for the preparation of primary amides: Synthesis of Fmoc-L-4-carboxamidophenylalanine and other compounds // *Tetrahedron Letters*. – 1999. – Vol. 40, No. 13. – P. 2501-2504.
230. Li X.-Y., Kang J.-X., Ma Y.-N., Chen X. Synthesis of primary amides by a one-pot reaction of ammonia gas with esters or tertiary amides // *Cell Reports Physical Science*. – 2024. – Vol. 5, No. 12. – Art. 102337.
231. Nakamura T., Takayanagi H., Nakahata M., Okubayashi T., Baba H., Ishii Y., Watanabe G., Tanabe D., Nabeshima T. Amide cyclodextrin that recognises monophosphate anions in harmony with water molecules // *Chemical Science*. – 2024. – Vol. 16, No. 1. – P. 171-181.
232. Nielsen L. E. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. 2nd ed. – New York : M. Dekker, 1994. – 557 p.
233. Ponomareva N. R., Goncharuk G. P., Grigor'ev Yu. A., Obolonkova E. S., Serenko O. A. Deformation behavior of composites based on low-density polyethylene and hollow glass spheres // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2009. – Vol. 82. – P. 1472-1478.
234. Miyamoto K., Huang X., Hashimoto N., Fujita O., Fernandez-Pello C. Limiting oxygen concentration (LOC) of burning polyethylene insulated wires under external radiation // *Fire Safety Journal*. – 2016. – Vol. 86. – P. 32-40.

235. Novikov V. A., Stegno E. V., Grachev A. V., Aliev A. D., Bychkov V. Yu., Plyusnina I. O., Nikulova U. V., Shapagin A. V., Shaulov A. Yu., Berlin A. A. Inorganic Thermoplastic Flame Retardant as a Basic Component of Low-combustible Polymer Blends // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2026. – Vol. 44. – P. 894-904.
236. Mohd Sabee M. M. S., Itam Z., Beddu S., Zahari N. M., Mohd Kamal N. L., Mohamad D., Zulkepli N. A., Shafiq M. D., Abdul Hamid Z. A. Flame retardant coatings: Additives, binders, and fillers // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – Art. 2911.
237. Parlevliet P. P., Bersee H. E. N., Beukers A. Residual stresses in thermoplastic composites – a study of the literature. Part III: Effects of thermal residual stresses // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2007. – Vol. 38, № 6. – P. 1581-1596.
238. Fu S.-Y., Feng X.-Q., Lauke B., Mai Y.-W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites // *Composites Part B: Engineering*. – 2008. – Vol. 39, № 6. – P. 933-961.
239. Zhou Y., Huang Z.-M., Wang J.-X., Wang Y. Tensile strength of particle reinforced composite with interfacial debonding // *Engineering Fracture Mechanics*. – 2024. – Vol. 303. – Art. 110110.
240. Ercan N., Korkmaz E. Structural, thermal, mechanical and viscoelastic properties of ethylene vinyl acetate (EVA)/olefin block copolymer (OBC) blends // *Materials Today Communications*. – 2021. – Vol. 28. – Art. 102634.
241. Новиков В. А., Стегно Е. В., Грачев А. В., Шаулов А. Ю., Берлин А. А. Трудновоспламеняемые полимерные материалы на основе термопластичного антипирена // *Пожарная безопасность*. – 2025. – №2 (119). – С. 26-33.
242. Strauss U. P., Treitler T. L. Degradation of polyphosphates in solution. I. Kinetics and mechanism of the hydrolysis at branching points in polyphosphate chains // *Journal of the American Chemical Society*. – 1956. – Vol. 78. – P. 3553-3557.
243. de Jager H.-J., Heyns A. M. Kinetics of acid-catalyzed hydrolysis of a polyphosphate in water // *Journal of Physical Chemistry A*. – 1998. – Vol. 102. – P. 2838-2841.

244. Rulliere C., Perenes L., Senocq D., Dodi A., Marchesseau S. Heat treatment effect on polyphosphate chain length in aqueous and calcium solutions // Food Chemistry. – 2012. – Vol. 134. – P. 712-716.
245. Mostovoy A., Bekeshev A., Tastanova L., Akhmetova M., Bredihin P., Kadykova Y. The effect of dispersed filler on mechanical and physicochemical properties of polymer composites // Polymers and Polymer Composites. – 2021. – Vol. 29. – P. 583-590.
246. Новиков В. А., Стегно Е. В., Бычков В. Ю., Шаулов А. Ю., Берлин А. А. Гибридные полимерные смеси с аномально низкой горючестью // Химическая физика. – 2026. – Т. 45, № 4. – С. 69-77.