

УДК 541.64:547.39

ПОЛИМЕРЫ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ НА ОСНОВЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ МЕТАКРИЛАТОВ

© 2024 г. С. В. Борисов^{а,*}, М. А. Ваниев^а, А. Б. Кочнов^а, О. И. Тужиков^а,
О. О. Тужиков^а, Б. А. Буравов^а, Д. А. Шаповалова^а, А. Х. Д. Аль-Хамзави^а, И. А. Новаков^а

^аВолгоградский государственный технический университет

400005 Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28

*e-mail: borisov.volgograd@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.03.2024 г.

После доработки 16.04.2024 г.

Принята к публикации 25.04.2024 г.

Для снижения горючести полимеров широкое распространение получили функциональные антипирены, среди которых особое место занимают фосфорсодержащие метакрилаты. Несмотря на хорошо проработанные вопросы синтеза и их использования, поиск новых мономеров такого класса остается актуальным благодаря их эффективности, экологичности и ряду других причин. В настоящем обзоре систематизированы результаты исследований последних лет, касающиеся фосфорсодержащих полимеризационноспособных мономеров метакрилатного ряда, при использовании которых удастся снизить горючесть получаемых материалов и композитов.

DOI: 10.31857/S2308114724010028, EDN: MGLCBJ

В настоящее время к полимерам, предъявляются высокие требования касательно огнестойкости [1]. В этой связи имеет место необходимость создания материалов, которые будут соответствовать всем современным стандартам, а также превосходить по свойствам уже имеющиеся аналоги. Актуальность данного научного направления подтверждается большим количеством научных работ [2–4], посвященных этой тематике.

В зависимости от химического строения антипирены могут предотвращать и/или подавлять процессы горения путем химического, физического или комбинированного воздействия в газовой или конденсированной фазе. Они могут влиять на отдельные стадии высокотемпературного пиролиза, воспламенения и распространения пламени в ходе процесса горения [8–10].

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

по составу и химической структуре. Инертные антипирены не вступают в реакцию с полимером, но образуют с ним физически однородную смесь; кроме того, это может влиять на физическую структуру полимерного материала [10–13].

Одним из эффективных методов снижения горючести является синтез полимеров на основе фосфорсодержащих (мет)акрилатов, нашедших применение в качестве и модификаторов, и полимерных связующих [6–12]. Наличие химических связей между молекулами антипирена и полимерной матрицей приводит не только к улучшению таких важных свойств исходных высокомолекулярных соединений, как огнестойкость, гидрофильность, термостабильность, но и позволяет получать полимерные материалы, способные к ионному обмену, сорбции ионов переходных металлов из растворов, а также синтезировать полимеры, обладающие окислительно-восстановительными свойствами и биологической активностью [15]. К тому же в данном случае процессы миграции, экссудации или вымывания замедлителей горения исключаются, и их содержание в материале остается постоянным в ходе всего периода эксплуатации [16]. Также фосфорсодержащие антипирены могут оказывать синергетическое воздействие в полимерных материалах при наличии других антипиренов, при этом их воздействие на окружающую

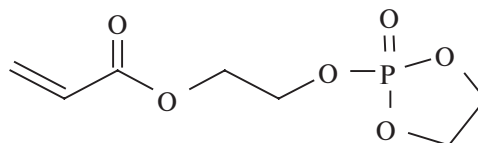
среду будет незначительно [17–22]. Данный факт усилил интерес к исследованию синтеза и (со)полимеризации фосфор- и галоидсодержащих мономеров, особенно производных акриловой и метакриловой кислот. Работы, в области синтеза сополимеров фосфорсодержащих (мет)акрилатов показали, что мономеры данного класса активно вступают в реакцию сополимеризации с образованием высокомолекулярных соединений. Большинство исследований носит прикладной характер и имеет целью получение сополимеров с пониженной горючестью на основе широко применяемых в промышленности непредельных соединений: стирола, алкилакрилатов, винилацетата, ненасыщенных полиэфиров и т.д.

Анализ литературных данных о сополимеризации фосфорорганических мономеров, в том числе производных (мет)акриловых кислот показывает, что синтез полимеров по радикальному механизму осуществляют в присутствии традиционных инициаторов: 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропана, пероксидов бензоила и ди-*трет*-бутила, ДАК, персульфатов калия или аммония, окислительно-восстановительных систем. Гомополимеры и сополимеры (мет)акриловых фосфорсодержащих мономеров представляют собой стеклообразные или каучукоподобные вещества, как правило, лишь ограниченно набухающие в полярных растворителях. Физико- и термомеханические показатели (со)полимеров фосфорсодержащих (мет)акрилатов существенно зависят от строения мономеров. При увеличении алкильных заместителей у атома фосфора температура стеклования полимеров закономерно снижается в исследованных группах мономеров. Полимеры, полученные на основе производных трехвалентного фосфора, имеют более высокую температуру стеклования, чем соответствующие полимеры непредельных производных пятивалентного фосфора [23]. С увеличением доли звеньев фосфорсодержащих мономеров в макромолекулах сополимеров со стиролом и метилметакрилатом снижаются температура стеклования, тепло- и термостойкость, механические характеристики полимеров [1, 24].

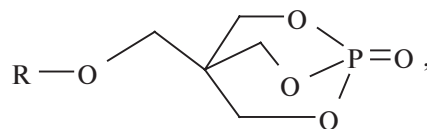
Авторами [25] установлено, что сополимер 2-метакрилоксиэтилфенил-фосфата с метилметакрилатом только в случае содержания фосфора ≥ 2.17 мас. % может эффективно ингибировать горение. В работе [26] при исследовании свойств фосфорсодержащих полимеров, в том числе полученных статистической сополимеризацией метилметакрилата и стирола с фосфорорганическими акриловыми мономерами, показано, что при увеличении содержания фосфора в сополимерах возрастает их кислородный индекс. При количестве фосфора в полимере 10.6%

достигаемое значение кислородного индекса составляет 36 об. %.

Ряд новых фосфорсодержащих метакрилатных мономеров был синтезирован Л. Сонг и Х. Ченг с сотрудниками на основе гидроксиэтилакрилата. В работе [27] реакцией фенилдихлорфосфата с этилендиамином и гидроксиэтилакрилатом был синтезирован мономер, сополимеризацией которого с эпоксиакрилатом в различных соотношениях получали материалы, характеризующиеся пониженной горючестью, обусловленной повышенным коксообразованием и более плотными слоями кокса. Полученный в работе [28] мономер формулы



сополимеризовали с ненасыщенными винилэфирными смолами. Полимер имел кислородный индекс 26 об. % при содержании антипирена 15 мас. %. Полимеризацией продуктов взаимодействия эпоксиакрилата и соединения, представленного ниже



(R — диизоцианатный [29] или ди(2-акрилокси-1-этокси)фосфонатный [30] фрагменты), получены полимеры с кислородным индексом 29.5 об.%, массовым содержанием фосфора 2.31%, температурой начала деструкции выше 280°C и коксовым остатком при 700°C до 36.7 мас. %. Во всех случаях успешное антипирерирующее действие разработанных добавок авторы объясняют наличием групп P—O—C, обладающих меньшей температурой разложения, нежели связи C—C, и образующих в результате деструкции коксовый слой.

В литературе сравнительно много сведений об огнегасящем действии фосфора, проявляющемся в газовой фазе. Установлено, что данное явление имеет место в присутствии связей P—C. Это приводит к образованию фосфорсодержащих продуктов: $\text{HPO}_2^{\cdot}$, $\text{PO}^{\cdot}$, $\text{PO}_2^{\cdot}$ и $\text{HPO}^{\cdot}$, поглощающих активные радикалы $\text{H}^{\cdot}$ и $\text{OH}^{\cdot}$ в соответствии со следующими реакциями [31–39]:





Летучие соединения фосфора являются одними из лучших ингибиторов горения. Исследование авторов [32] показало, что фосфор при той же молярной концентрации в среднем в пять раз эффективнее брома и в 10 раз эффективнее радикалов хлора.

Необходимо отметить, что конкретный механизм действия фосфорсодержащих антипиренов зависит от особенностей структуры полимера, химической природы и степени окисления атома фосфора, валентности и химических структур фрагментов, окружающих его [40]. Авторы работ [42, 43] показали, что химическая природа атома фосфора, имеющего насыщенную связь с углеродом/водородом, повышает его активность в газовой фазе, а химические связи фосфор–кислород усиливают его действие в конденсированной фазе.

В работах [44–46] указано, что фосфиноксиды являются слабыми промоторами образования кокса, но более активны в газовой фазе, чем другие фосфорсодержащие функциональные группы с более высокими степенями окисления, так как влияние коксообразования возрастает с повышением степени окисления и имеет более высокое значение при использовании фосфатов.

A. Lorenzetti с коллегами, изучая влияние окисления фосфинатов, фосфонатов и фосфатов, пришли к выводу, что степень окисления становится важной характеристикой, когда температура разложения антипирена происходит в том же температурном диапазоне, что и температурное разложение полимерной сетки [47].

Общепринято, что фосфорсодержащие антипирены более эффективны в кислородсодержащих или азотсодержащих полимерах, которые могут быть либо гетерополимерами, либо полимерами с этими элементами в боковых группах. Для определенных полимерных материалов антипирены на основе фосфорсодержащих соединений более специфичны, чем антипирены на основе галогенсодержащих. Это относится к механизму действия в конденсированной фазе, где фосфорсодержащий антипирен реагирует с полимером и участвует в его обугливание [48, 49].

Введение фосфорсодержащих фрагментов в структуру полимеров эффективно не только для снижения их горючести, но и для повышения

адгезии, противокоррозионной стойкости и других полезных свойств. Только добавки на основе фосфора препятствуют тлению, поскольку в данном случае антипирены действуют на начальных стадиях процесса горения, предотвращая разогрев и вызывая дегидратацию полимера, ускоряя его коксование, поэтому они больше подходят для зоны пиролиза. Характеристики фосфорсодержащих добавок могут быть улучшены путем синтеза новых полифункциональных интумесцентных систем на основе фосфор-, бор-, азот-, галогенсодержащих соединений, при совместном введении которых в полимерные связующие наблюдается синергический эффект, заключающийся в реализации эффектов вспучивания и образования защитного коксового слоя с повышенными прочностными свойствами [48, 50, 51].

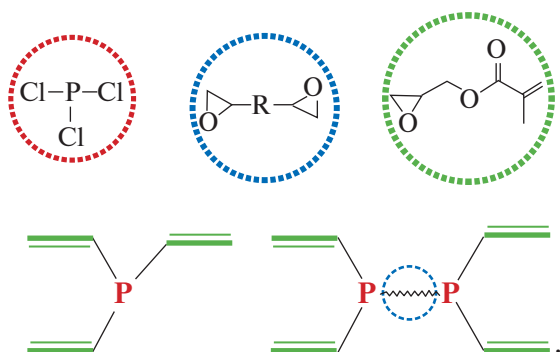
Олигоэфирметакрилаты (ОЭМ) являются одними из наиболее распространенных и коммерчески важных олигомеров полимеризационного отверждения. Они нашли применение во многих областях промышленности, таких как строительство, транспортная и аэрокосмическая отрасли, при изготовлении бытовой техники, электроники,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

Известны фосфорсодержащие олигоэфирметакрилаты (ФОЭМ), синтезированные с использованием глицидилметакрилата и дихлорангидрида фосфоновой кислоты [52]. Продуктом является ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропокси)метилфосфонат, известный как ФОМ-II, представляет собой вязкую однородную жидкость от светло-коричневого до красно-коричневого цвета и находит применение для получения полимерных материалов с пониженной горючестью. Продукт используется также для направленного регулирования структуры и свойств эпоксидных компаундов благодаря химическому взаимодействию с эпоксидным олигомером, обеспечивая формирование структуры полимера с повышенной эластичностью и устойчивостью к ударным нагрузкам.

Однако необходимо отметить, что применение ФОМ-II проблематично из-за того, что в отношении использования дихлорангидрида фосфоновой кислоты установлены жесткие ограничения.

Известны продукты взаимодействия трихлорида фосфора и глицидилметакрилата, в том числе полученные с применением диэпоксидных олигомеров, которые способны “встраиваться” в

цепь [48, 53–57]. В научно-технических источниках информации для таких “встроенных” между (мет)акрилатными группами фрагментов молекул принято терминологическое определение “спейсер”. Обобщенная структурная формула фосфорсодержащих полимеризационноспособных соединений со спейсером и без, полученных на основе трехвалентного фосфора, биоксиранов (Э-181 и ЭД-20) и глицидилметакрилата может быть представлена схемой



Фосфорсодержащие олигоэфирметакрилаты обозначенного типа способны к полимеризационному отверждению в условиях фотохимического инициирования с образованием трехмерно-сшитых полимеров с пониженной горючестью.

Дериватографическими исследованиями установлено, что алифатический спейсер в структуре фосфорсодержащих полимеризационноспособных соединений, включающих трехвалентный фосфор, увеличивает температуру потери 5% массы на 7°C, а ароматический — на 49°C, увеличивая коксовый остаток с 29 до 34 мас. % и 44 мас. % соответственно. Кислородный индекс сшитых полимеров, содержащих ароматический спейсер, равен 27 об. %.

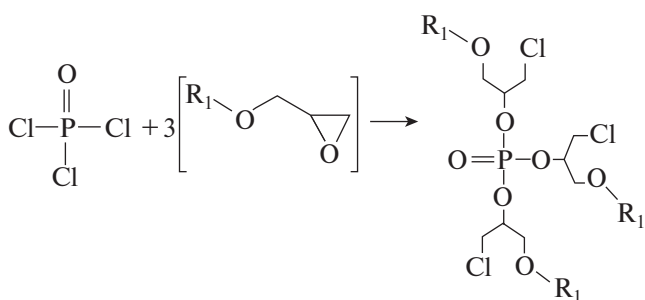
Однако, как было показано в работе [58], отверждение соединений, содержащих трехвалентный фосфор, под действием пероксидных инициаторов затруднительно, в том числе в присутствии окислительно-восстановительных систем.

Отмеченные выше обстоятельства способствовали развитию направления создания новых фосфорсодержащих полимеризационноспособных связующих олигоэфир(мет)акрилатного ряда со спейсером, способных к отверждению по механизму радикальной полимеризации в условиях как УФ-, так и пероксидного инициирования.

Опираясь на полученные результаты исследований [48, 56, 58–61], были разработаны способы получения фосфорсодержащих соединений с использованием трихлороксида фосфора,

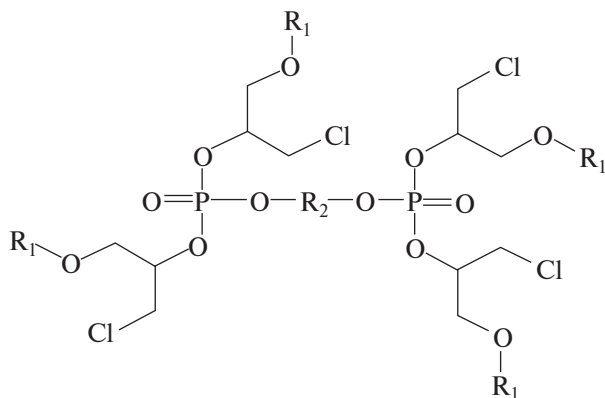
глицидилметакрилата, а также бисоксиранов Э-181 и ЭД-20. Синтез проводили в массе трихлороксида фосфора медленным прибавлением оксиранов в присутствии катализатора присоединения и ингибитора гомополимеризации.

Трехфункциональное соединение получали взаимодействием глицидилметакрилата с трихлороксидом фосфора в соотношении 3 : 1 соответственно [62]. Мономер, не содержащий в своей структуре спейсер и получивший аббревиатуру ФОЭМ-1, синтезировали при температурах до 60°C. Схема реакции присоединения оксирановых соединений к трихлороксиду фосфора может быть представлена в следующем виде:



(R₁ — метакрилоил).

Так же авторами [59, 60] были синтезированы олигомеры ФОЭМ-2 и ФОЭМ-3, содержащие в структуре спейсер. Синтез проводили в присутствии ингибиторов гомополимеризации путем присоединения глицидилметакрилата к трихлороксиду фосфора по двум атомам хлора, получая полупродукт частичного замещения, и последующей заменой остаточного атома хлора бифункциональным эпоксисоединением (биоксираном) Э-181 или ЭД-20, связывающих два атома фосфора и обеспечивающих пространственное разделение бис-[фосфор-ди-эфир(мет)акрилатов]. Обобщенная структура синтезированных соединений представлена ниже.



Здесь R_1 — метакрилоил-, R_2 — остаток структуры присоединения соответствующего биоксирана Э-181(ФОЭМ-2) или ЭД-20 (ФОЭМ-3).

Состав реакционных смесей, физические свойства и подтверждение структуры продуктов проводили с применением спектроскопии ИК-, ЯМР- и хромато-масс-спектральных и других методов. Полимеризационную способность полученных соединений исследовали с применением ДСК, динамику фотоотверждения в массе оценивали по изменению диэлектрических характеристик реакционной массы под действием УФ-излучения. Динамические механические свойства и теплостойкость полимеров оценивали методом ДМА, термостойкость полимеров характеризовали по результатам термогравиметрических исследований и методом СТА, физико-механические свойства определяли по сопротивлению изгибу, дополнительно определяли сопротивление ударным нагрузкам. Оценку горючести исследовали методом определения кислородного индекса. Полученные полимеры характеризуются пониженной горючестью с кислородным индексом, достигающим 34 об. %. Образцы отвержденных ФОЭМ, содержащие алифатический и ароматический спейсер обладают преимуществом в ударной вязкости. В зависимости от природы спейсера значения ударной вязкости полимеров достигают 11.0 (ФОЭМ-2) и 4.5 (ФОЭМ-3) кДж/м², что более чем в 5 раз и в 2 раза превышает показатель, характерный для образца ФОЭМ-1 без спейсера. Использование синтезированных соединений в качестве связующего позволяет получить армированные стеклопластики с кислородным индексом около 40 об. %. По коэффициенту дымообразования при горении при норме не более 200 м²/кг полимеры имеют показатели ФОЭМ-1 — 113; ФОЭМ-2 — 100; ФОЭМ-3 — 148. Дымообразование в режиме пиролиза 75, 58 и 85 соответственно. По тепловыделению показатели рассматриваемых фосфорсодержащих олигоэфирметакрилатов в 1.5–2 раза ниже, чем у стеклопластиков с эпоксидным связующим на основе ЭД-20.

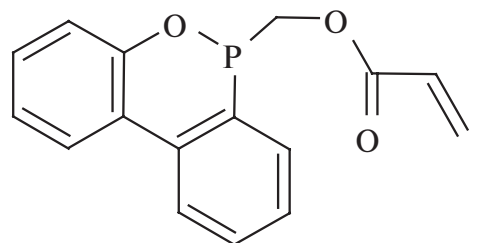
Методами ДСК и ДЭА установлено, что полученные ФОЭМ могут быть отверждены фото- и пероксидным иницированием. Присутствие и строение спейсера оказывает влияние на скорость и тепловые эффекты обоих методов иницирования. ДЭА-исследованиями установлено, что присутствие в структуре соединения алифатического спейсера оказывает незначительное влияние на скорость фотоотверждения материала в массе ($\nu_{\text{ФОЭМ}}^{1_{0,2}} = 8.2 \times 10^{-4}$, $\nu_{\text{ФОЭМ}}^{2_{0,2}} = 6.8 \times 10^{-4}$), однако спейсер ароматического строения увеличивает скорость отверждения ($\nu_{\text{ФОЭМ}}^{3_{0,2}} = 2 \times 10^{-3}$).

Полученные новые ФОЭМ удовлетворяют авиационным требованиям (АП 25 Приложение F часть IV и часть V) и могут быть рекомендованы для изготовления панелей пола пассажирской кабины, а также панелей стен и потолка вне мест постоянного пребывания пассажиров (коридор, кухня, кабина пилотов, багажно-грузовые отсеки). Кроме того, для конструкций внешнего контура самолетов (фюзеляж, киль, крыло, рули высоты и направления и т.п.).

В работе [63] представлены результаты исследования радикальной сополимеризации стирола, эпоксивинилэфирной смолы с фосфорхлор- и кремнийсодержащими метакрилатами и влияния состава сополимеров на их свойства. Показано, что сополимеры хоть и обладают худшей водостойкостью, однако имеют пониженную горючесть и более высокие показатели термостойкости, твердости и устойчивости к термоокислительной деструкции по сравнению с полимером, не модифицированным сложным виниловым эфиром.

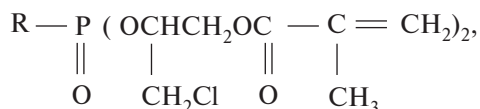
Приданию негорючести материалам на основе полиметил(мет)акрилата путем свободнорадикальной сополимеризации метил(мет)акрилата с фосфорсодержащим мономером диэтил-2-(метакрилоилокси)этилфосфортриоата посвящена статья [64]. Полученные сополимеры являются более термостабильными, чем гомополимеры метил(мет)акрилата, а также характеризуются значительно меньшей горючестью, что обусловлено высоким количеством образующегося в процессе горения коксового остатка.

Оптически прозрачные материалы пониженной горючести удалось создать авторам работы [65] за счет сополимеризации метил(мет)акрилата с фосфорсодержащим акриловым мономером ароматической природы, обладающим следующей структурой:



Образующийся линейный сополимер уже при содержании антипирена 5 мас. % превосходит кислородный индекс ПММА на 12%, а максимальное тепловыделение при деструкции снижается на 33%.

В работах [61, 66, 67] показана возможность сополимеризации фосфорхлорсодержащих ди(мет)акрилатов структуры



(R — CH₃, CH₂Cl, OC₆H₅), с безстирольной ненасыщенной полиэфирной и винилэфирной смолами с целью создания связующего состава для труднообрабатываемых стеклопластиков, применяемых в судостроении. Подобные материалы по физико-механическим, теплофизическим параметрам и водопоглощению практически не уступают стеклопластикам, полученным на основе немодифицированного связующего, однако имеют величину кислородного индекса до 33 об. %. В частности, согласно нормативно-технической документации, для фосфорорганического мономера с R = CH₃, имеющего функциональность по двойным связям равную двум, принята аббревиатура ФОМ-II. Однако следует отметить, что такой продукт, согласно описанию, представляет собой вязкую однородную жидкость от светло-коричневого до красно-коричневого цвета. Следовательно, имеются определенные ограничения по его применению для оптически прозрачных полимеров. Этого недостатка лишен фосфорхлорсодержащий метакрилат, полученный по способу [52].

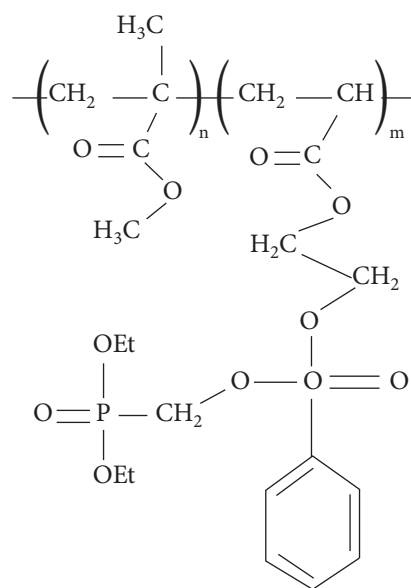
В ряде работ [68–72] были разработаны заливочные полимеризующие композиции, содержащие в качестве антипиренирующей добавки ФОМ-II. В исследованиях коллектив авторов целенаправленно ориентировался на создание составов, предназначенных для изготовления пожаробезопасных стеклопакетов различного функционального назначения и трудногорючих органических стекол. В результате было установлено, что путем полимеризации в массе композиций, включающих фосфорхлорсодержащий диметакрилат, возможно получение неокрашенного, оптически прозрачного полимера с пониженной горючестью. Стеклополимерные конструкции, изготовленные из указанного материала, способны выдерживать воздействие пламени без потери целостности в течение 60 мин.

В работе [73] были разработаны УФ-отверждаемые акриловые олигомерные адгезивы на основе эпоксидной смолы, содержащие винилфосфоновую кислоту. Показано, что при ее содержании в количестве 10 мас. % значительно возрастают огнезащитные свойства, а значения

прочности на отслаивание достигают 50.8 Н/см между кордной тканью и резиновыми поверхностями.

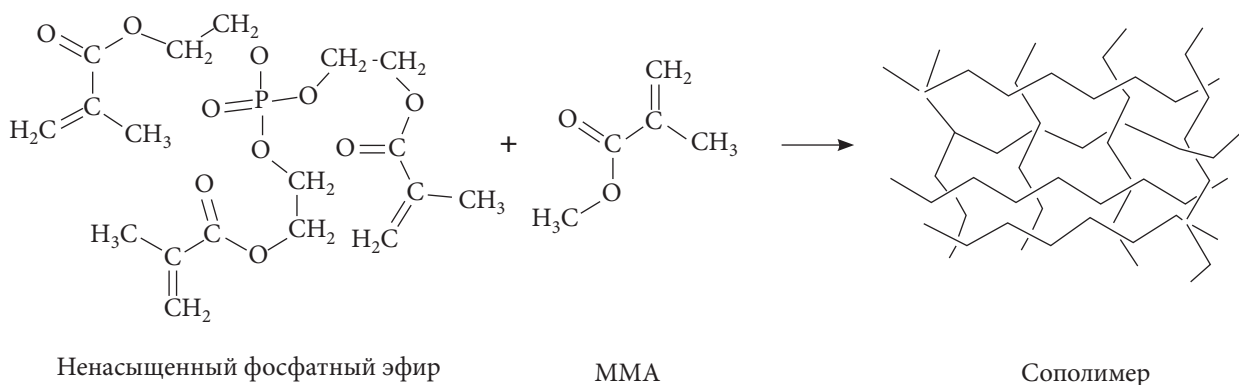
S. Salman с соавторами [74] получили новые мономеры метакрилата, содержащие фосфоновую кислоту путем реакции *трет*-бутил- α -бромметилакрилата с триэтилфосфитом с последующим селективным гидролизом фосфонатных или *трет*-бутиловых эфирных групп триметилсилилбромидом и трифторуксусной кислотой. Наблюдалось сильное влияние структуры мономера на скорость полимеризации. Активность мономеров возрастала по мере уменьшения пространственных помех и увеличения способности к образованию водородных связей.

В работе [75] W. Xie с соавторами с успехом повысили огнестойкость ПММА, сохранив при этом присущую ему высокую прозрачность. Фосфорсодержащий мономер, синтезированный группой исследователей, вводится в ПММА путем радикальной сополимеризации.



При содержании фосфорсодержащего мономера 15 мол. % сополимер сохраняет хорошую прозрачность, коэффициент светопропускания 88% в диапазоне длины волн 600–800 нм, а его предельный кислородный индекс достигает 27.5% и, согласно стандарту UL-94, соответствует категории V-0.

H. Liu с соавторами [76] исследовали влияние метилметакрилата на свойства прозрачного огнезащитного сополимера ненасыщенного фосфатного эфира (поли [UPe-co-MMA]), полученного методом объемной полимеризации:

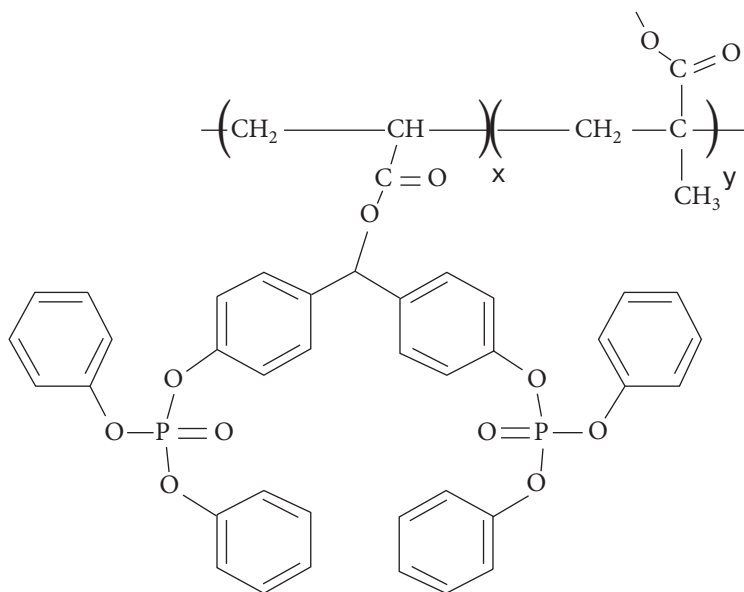


По мере увеличения содержания ММА с 0 до 50% был зафиксирован рост сшитой фазы с 78.46 до 88.93%, а предел прочности при растяжении увеличился с 14.62 до 26.5 МПа. Данные термогравиметрического анализа показали, что коксовый остаток составлял до 21.18 мас. % при 600°C, в результате разложения фосфатных групп образовался богатый фосфором слой, обеспечивающий повышенную термическую стабильность.

Новый вид сополимера полиметилметакрилата был получен в Колледже химической инженерии и материаловедения [77] (Ханчжоу, КНР). В качестве антипирена был выбран фосфатированный 2-гидроксиэтил-2-метил-2-пропеноат. Входящая в состав фосфиновая группа придает огнестойкость, а гидрофильные

акрилфосфатные группы обеспечивают антистатический эффект. Предельный кислородный индекс увеличился с 17.8 до 24.5 об. %. После испытаний на конусном калориметре сополимеров метилметакрилата с исследуемым фосфатированным метакрилатом было установлено, что последний в процессе горения разрушает с образованием полифосфорной кислоты, которая способствует дегидратации и карбонизации полимерной матрицы с образованием сшивки, что приводит к образованию коксового слоя, препятствующего распространению огня.

В работе [78] методом радикальной сополимеризации был получен материал на основе фосфорсодержащего акрилового мономера (БДПА) и метилметакрилата:



Испытание на конусном калориметре показало, что пиковая скорость тепловыделения сополимера ММА и БДПА была снижена на 29.2% по

сравнению с чистым ПММА, а коксовый остаток при сжигании увеличился.

Акрилаты, содержащие подвесные фосфонатные группы, двумя различными путями были синтезированы авторами работы [79]. Первый включал реакцию этилхлорметилакрилата и *трет*-бутилбромметилакрилата с диэтилфосфоноуксусной кислотой. Мономеры полимеризовали в массе и растворе при 56°–64°С с использованием 2,2-азобисизобутиронитрила. Мономер на основе этилового эфира показал высокую склонность к сшиванию в этих условиях. Селективный гидролиз соединения этилового эфира с фосфоновым эфиром проводили триметилсилилбромидом с получением мономера фосфоновой кислоты. По второму способу этилгидроксиметилакрилат и *трет*-бутилгидроксиметилакрилат взаимодействовал с диэтилхлорфосфатом. Гомополимеризация и сополимеризация этих мономеров с метилметакрилатом и 2,2-азобисизобутиронитрилом в массе дала растворимые полимеры.

Фосфорсодержащие акрилаты и (ди)метакрилаты на основе 3- (акрилоилокси)-2-гидроксипропилметакрилата были получены авторами работы [80] двумя различными способами. Первый способ включал реакцию 3- (акрилоилокси)-2-гидроксипропилметакрилата с диэтилхлорфосфатом с получением фосфатсодержащего (мет)акрилатного мономера с последующим совмещением этого мономера с дигексиламином. Во втором способе гидроксилсодержащий мономер диметакрилата получали путем добавления этаноламина к 3- (акрилоилокси)-2-гидроксипропилметакрилату с последующей реакцией с диэтилхлорфосфатом. Возможность включения нескольких подвесных групп (в данном случае до трех, но возможно и больше) предполагает применение в клеях и огнезащитных составах, где желательны высокие локальные концентрации активных групп.

S. Zhu с соавтором [81] использовали метакрилатфосфат в качестве реакционноспособных антипиренов и добавок в эпоксидно-акрилатном форполимере EB600 для сравнения разницы в их огнестойкости. Результаты конусной калориметрии показывают, что образец с отвержденным метакрилатфосфатом в качестве антипирена аддитивного типа обладает более высокой огнестойкостью (кислородный индекс 28 об. %), чем образец с МАР в качестве антипирена реактивного типа. Образец с метакрилатфосфатом аддитивного типа имеет меньшую интенсивность возгорания, чем образец с метакрилатфосфатом реактивного типа, поскольку деструкция метакрилатфосфата не будет способствовать разрушению полимерных цепей EB600.

Авторами работы [82] впервые синтезирован фосфорсодержащий мономер (6-оксидо-

6Н-дibenзо[с,е][1,2]оксафосфинин-6 ил)метилакрилат), который сополимеризовали *in situ* с ММА. Полученные сополимеры сохраняют относительно высокую прозрачность благодаря хорошей совместимости между мономерами и в то же время обладают повышенной огнестойкостью и термостойкостью. При этом мономер (6-оксидо-6Н-дibenзо[с,е][1,2]оксафосфинин-6 ил)метилакрилат играет роль коксообразователя, замедляя диффузию тепла, кислорода и газообразных продуктов пиролиза.

К. Dai с соавторами [83] получили реакционноспособный циклический фосфорсодержащий акрилат, который сополимеризовали с ненасыщенной полиэфирной смолой путем радикальной полимеризации. Из-за высокого содержания фосфора в циклическом мономере, введение его в рецептуру привело к заметному увеличению кислородного индекса и образованию коксового остатка при горении.

Акрилат на основе кремния (SHEA) был синтезирован [84] в результате реакции между 2-гидроксилэтилакрилатом и диметилдихлорсиланом. SHEA смешивали с фосфорсодержащим три (акрилоилоксиэтил)фосфатом в различных соотношениях для получения серии отверждаемых УФ-излучением смол, замедляющих горение. Среди смол ТАЕР/SHEA соотношение компонентов 1 : 1 обладает самой высокой начальной температурой разложения и оставляет наибольшее количество коксового остатка при температуре 800°С.

Серия УФ-отверждаемых огнезащитных смол путем смешивания фосфатакрилата (ВТР) в различных соотношениях с эпоксиакрилатной смолой (ЕА) была получена работе [85]. Исследования материалов показали, что эффективность антипирена повышается с добавлением ВТР. Скорость тепловыделения при горении при добавлении ВТР значительно снижается. Данные термогравиметрического анализа отражают снижение начальной температуры деструкции и увеличение коксового остатка с ростом содержания ВТР по сравнению с чистой эпоксиакрилатной смолой.

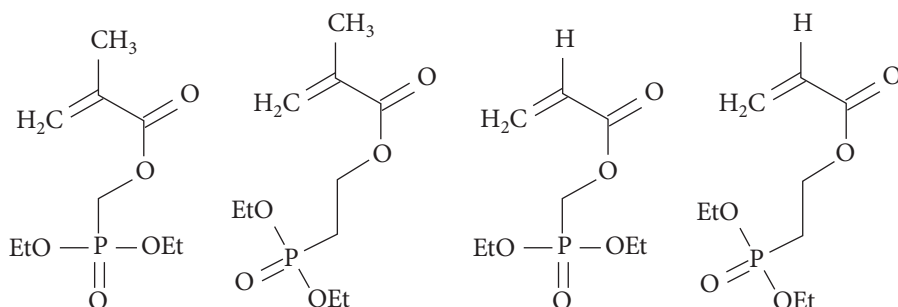
В работе [86] свободнорадикальной полимеризацией мономеров акрилата фосфонового эфира были получены новые акрилатные полимеры, функционализированные группами тетрафторфенилфосфоновой кислоты. Деалкилирование осуществлялось путем сложноэфирного расщепления с помощью бромтриметилсилана и последующего гидролиза метанолом.

В работе [87] предложена гибридная стратегия получения огнезащитного ПММА с удовлетворительной термостойкостью, механическими

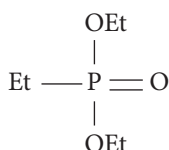
свойствами и прозрачностью. Новый реакционноспособный фосфорсодержащий мономер сополимеризуется с метилметакрилатом для обеспечения огнезащитной функции, а в качестве усилителя используется октавинилполиэдрический олигомерный силсесквиоксан, химически связанный с сополимером. Помимо сохранения хороших оптических свойств, характерных для ПММА, получаемый материал обладает улучшенными механическими свойствами,

кислородным индексом, пониженной скоростью тепловыделения.

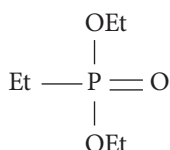
D. Price с соавторами [88] проанализировали как реактивный, так и аддитивный подход к повышению огнестойкости (мет)акрилатных полимеров. В случае реализации первого подхода ММА был сополимеризован с диэтил((мет)акрилолоксиалкил)фосфонатами следующих структур:



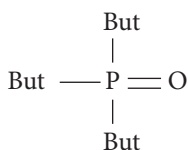
Для повышения огнестойкости, согласно аддитивному подходу, синтезированный полиметилметакрилат модифицировали фосфорсодержащими добавками



Диэтилэтилфосфонат



Триэтилфосфонат



Три-н-бутилфосфиноксид

Установлено, что введение 3.5 мас. % фосфора как при реакционноспособном, так и в аддитивном подходах увеличивает предельный кислородный индекс ПММА с 17.8 до более чем 21 об. %. Однако результаты конусной калориметрии показывают, что фосфорсодержащие сополимеры по своей природе обладают большей огнестойкостью, чем чистый и

модифицированный фосфорсодержащими добавками ПММА. Все протестированные сополимеры показали повышенную огнестойкость по сравнению с гомополимером ПММА. Это означает, что химическая модификация ПММА является более эффективным методом снижения воспламеняемости ПММА, чем физическое введение добавок.

Таким образом, современные исследования в области фосфорсодержащих метакрилатов ориентированы на изучение структурных особенностей молекул, механизмов полимеризации и взаимодействия с другими компонентами полимерных систем. Особое внимание уделяется их модификации для создания материалов с улучшенными характеристиками, такими как термостойкость, огнестойкость и оптическая прозрачность. Накопленные научные знания имеют большое значение в разработке материалов с пониженной горючестью. В целом данные научно-технической литературы о сополимеризации фосфорсодержащих метакрилатов с промышленными мономерами указывают на то, что они способны активно вступать в реакции радикальной сополимеризации с непредельными соединениями. Позитивным моментом является и то, что фосфорсодержащие фрагменты входят в состав химической структуры макромолекулярных цепей. С ростом доли фосфорсодержащих звеньев в сополимерах увеличивается их огнестойкость.

Работа выполнена в рамках Государственного задания на выполнение научных исследований межрегионального научно-образовательного центра Юга России при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № FZUS-2024-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаращенко А.Н., Берлин А.А., Кульков А.А. // Пожаровзрывобезопасность. 2019. Т. 28. № 2. С. 9.
2. Строганов И.В., Хайруллин Р.З., Тучкова О.А., Хайруллина Л.И. // Вестн. технол. ун-та. 2019. Т. 22. № 7. С. 87.
3. Dai S., Yu X., Chen R., Zhou H., Pan Z // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. N 16. P. 50263.
4. Seraji S. M. Gan H., Issazadeh S., Varley R. J // Macromol. Chem. Phys. 2021. Т. 222. №. 7. С. 2000342.
5. Дьяченко П.Б., Рыбалко В.П., Никитюк А.И. // Успехи в химии и хим.технологии. 2011. Т. 25. № 2(118). С. 94.
6. Новаков И.А., Бахтина Г.Д., Кочнов А.Б. // Хим. пром-сть сегодня. 2005. № 6. С. 26.
7. Хохлова Т.В., Бондаренко С.Н. Джайбе М., Орлова С.А.// Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 11. С. 1887.
8. Ломакин С.М., Заиков Г.Е., Микитаев А.К., Кочнев А.М., Стоянов О.В., Шкодич В.Ф., Наумов С.В. // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2012. Т. 15. № 7. С. 71.
9. Varfolomeev S.D., Lomakin S.M., Sakharov P.A. // Chem. J. 2010. № 1–2. P. 42.
10. Shen J., Liang J., Lin X., Lin H., Yu J., Wang S. // Polymers. 2021. V. 14. №. 1. С. 82.
11. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2011.
12. Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1976.
13. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980.
14. Бахтина Г.Д., Кочнов А.Б., Новаков И.А. // Изв. Южного федерального ун-та. Техн. науки. 2013. № 8 (145). С. 124.
15. Тужиков О.И. Хохлова Т.В., Бондаренко С.Н., Зотов С.Б., Тужиков О.О., Рахмангулова Н.И. Эластомеры и пластики с пониженной горючестью. Волгоград: Волгоградский гос. техн. ун-т, 2005.
16. Polymer Green Flame Retardants / Ed. by C.D. Papaspyrides, P. Kiliaris. Amsterdam: Newnes, 2014.
17. Kausar A., Rafique I., Anwar Z., Muhammad B. // Polym. Plast. Technol. Eng. 2016. V. 55. № 14. P. 1512.
18. Altarawneh M. Saeed A., Al-Harabsheh M., Dlugogorski B.Z. // Prog. Energy. Combust. Sci. 2019. V. 70. P. 212.
19. Alaa Shaban1 Al-Shukri S.M., Kahlaf H.I., Al Hanbali O.A. // Polymers. 2019. V. 64. № 9. P. 578.
20. Shree V., Sen A.K. // J. Solgel Sci. Technol. 2018. V. 85. № 2. P. 269.
21. Xu M., Li X., Li B. // Fire Materials. 2016. V. 40. № 6. P. 848.
22. Харсеева Е.С., Рязанцева В.С., Рыбалко К.К. // Инновационные технологии в машиностроении, образовании и экономике. 2018. № 1–4(7). С. 28.
23. Субботин В.Е., Смирнов А.Н., Хардин А.П. // Функциональные органические соединения и полимеры. Сб. науч. тр. Сб. науч. тр. Волжского политехн. ин-та. Волгоград, 1974. С. 68.
24. Хардин А.П. //Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров: межвуз. сб. науч. тр. Казань, 1977. № 6. С. 25.
25. Guo-An W., Wang C., Chen C. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 50. № 11. P. 2683.
26. Nair C. P. // Polym. Degrad. Stab. 1989. V. 26. № 4 P. 305.
27. Qian X. // 11 Int. Symp. on Fire Safety Science, FSS 2014. New Zealand: University of Canterbury, 2014. V. 11. P. 883.
28. Dai K., Song L., Hu Y. // High. Perform. Polym. 2013. V. 25. № 8. P. 938.
29. Chen X., Jiao Ch. // Polym. Adv. Technol. 2010. V. 21. P. 490.
30. Chen X., Song L., Hu Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 115. № 6. P. 3332.
31. Duquesne S. // Polym. Degrad. Stab. 2004. V. 85. P. 883.
32. Levchik S.V. // Flame Retardant Polymer Nanocomposites./ Ed. by A. B. Morgan, C. A. Wilkie. New Jersey: Wiley, 2007. P. 1
33. Пахомов С.И., Трифонова И.П., Бурмистров В.А. Поливинилхлоридные композиции. Иваново: Ивановский гос. хим.-технол. ун-т., 2010.
34. Scharfel B. // Materials. 2010. V. 3. № 10. P. 4710.
35. Зарипов И.И., Вихарева И.Н., Буйлова Е.А., Берестова Т.В., Мазитова А.К. // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журн. 2022. Т. 14. № 2. С. 156.
36. Green J. // J. Fire Sci. 1992. V. 10. № 6. P. 470.
37. Weil E. D. // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chem. Technol. 2001. P. 484.
38. Богданова В.В. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий Сб. статей. Минск: Белорусский гос. ун-т, 2003. Вып. 2. С. 344.
39. Özer M. S., Gaan S. // Prog. Org. Coat. 2022. V. 171. P. 107027.
40. Bouvet N., Linteris G.T., Babushok V.I., Takahashi F., Katta V.R., Krämer R. // Combust. Flame. 2016. V. 169. P. 340.

41. Joseph P., Tretsiakova-Mcnally S. // Polym. Adv. Technol. 2011. V. 22. № 4. P.395.
42. Greiner L., Kukla P., Eibl S., Döring M. // J. Renewable Mater. 2022. V. 10. №7. P. 1931.
43. Greiner L. // Polymers. 2019. V.11. Iss. 2. N 284.
44. Sonnier R., Ferry L., Lopez-Cuesta J. M. // Phosphorus-Based Polymers: From Synthesis to Applications. Oxford: Royal Society of Chemistry, 2014. P. 252.
45. Velencoso M. M., Batting A., Markwart J. C., Scharlet B., Wurm F. R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 33. P. 10450.
46. Braun U., Balabanovich A. I., Scharlet B., Knoll U., Artner J., Ciesielski M., Döring M., Perez R., Sandler J., Altstädt V., Hoffmann T., Pospiech D. // Polymer. 2006. V. 47. № 26. P. 8495.
47. Lorenzetti A. Modesti M., Besco S., Hrelja D., Donadi S. // Polym. Degrad. Stab. 2011. V. 96. № 8. P. 1455.
48. Буравов Б.А., Бочкарев Е.С., Аль-Хамзави А., Тужиков О.О., Тужиков О.И. // Изв. Волгоградского гос. техн. ун-та. Сер. Химия и технология элементоорганич. мономеров и полимерных материалов. Волгоград, 2020. № 12 (247). С. 7.
49. Choudhury A. K. R. / Flame retardants for textile materials / London: CRC Press; Taylor & Francis Group., 2020. P. 426.
50. Каблов В.Ф., Кейбал Н. А. // Проблемы современной технологии полимеров. Волгоград: Волжский политехн. ин-т (филиал) ВолГТУ, 2018.
51. Крашенникова М.В. // Пожаровзрывобезопасность. 2008. Т. 17. № 2. С. 36.
52. Пат. 2284330 Россия // Б.И. 2006. № 27.
53. Пат. 2697721 Россия// Б.И. 2019. № 23.
54. Пат. 2700698. Россия// Б.И. 2019. № 26.
55. Пат. 2712116. Россия // Б.И. 2020. № 3.
56. Буравов Б.А., Бочкарев Е.С., Аль-Хамзави А., Сидоренко Н.В., Тужиков О.О., Тужиков О.И. // Изв. Волгоградского гос. техн. ун-та. Сер. Химия и технология элементоорганич. мономеров и полимерных материалов. Волгоград, 2020. № 12 (247). С. 136.
57. Пат. 2712107 Россия //Б.И. 2020. № 3.
58. Buravov B.A., Al-Khamzawi A., Bochkarev E.S., Grichishkina N.Kh., Borisov S.V., Sidorenko N.V., Tuzhikov O.I., Tuzhikov O.O. // Fine Chem. Techn. 2022. V. 17. № 5. P. 410.
59. Пат. 2788179 Россия //Б.И.2023. № 2.
60. Пат. 2788113 Россия //Б.И.2023. № 2.
61. Новаков И.А., Бахтина Г.Д., Кочнов А.Б., Ветютнева Ю.В., Аникина Т.А., Шокова С.А. // Рос. хим. журн. 2009. Т. 53. № 4. С. 35.
62. Пат. 2447079 Россия// Б.И. 2012. №10.
63. Novakov I. A. // Int. Polym. Sci. Technol. 2014. V. 41. № 1. P. 15.
64. Qin K., Cheng B.-W., Liu X.-H. // J. Tianjin Polytechn. Univ. — 2012. V. 31. № 2. P. 50.
65. Jiang S.H., Zhu Y.L., Hu Y., Chen G.H., Shi X.X., Qian X.D. // Polym. Adv. Technol. 2016. V. 27. №2. P. 266.
66. Бахтина Г.Д. Дис. ... д-ра. хим. наук. Волгоград: Волгоградский гос. техн. ун-т. 2001.
67. Бахтина Г.Д., Ветютнева Ю.В., Кочнов А.Б., Новаков И.А. // Пласт. массы. 2007. № 6. С. 16.
68. Литовченко Д.И., Бурмистров И.Н., Панова Л.Г. // Изв. Южного федерального ун-та. Техн. науки. 2013. № 8(145). С. 27.
69. Литовченко Д.И. Дис. ... канд. техн. наук. Саратов: Саратовский гос. техн. ун-т 2014.
70. Накорякова Ю.В. // Пласт. массы. 2006. № 4. С. 41.
71. Накорякова Ю.В. // Пласт. массы. 2006. № 8. С. 46.
72. Бурмистров И.Н., Лещенко А.С., Панова Л.Г. // Перспективные матер. 2013. № 1. С. 53.
73. Yildiz Z., Onen A., Gungor A. // J. Adhes. Sci. Technol. 2016. V. 30. P. 1765.
74. Salman S., Albayrak A. Z., Avci D., Aviyente V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. P. 2574.
75. Xie W., Wang B., Liu Y., Wang Q., Yang Z. // React. Funct. Polym. 2020. V. 153. P. 104631.
76. Liu H. L., Lin N., Huang J., Chang G., Wu Y., Li X. // Polym. Eng. Sci. 2019. V. 59. P. 2103.
77. Chen S., Wu D., Xu C. // Polym. Adv. Technol. 2021. T. 32. №. 3. С. 1230.
78. Yang B.P. Wang. L., Guo Y., Zhang Y., Wang N., Cui J., Guo J., Tian L. // Polym. Adv. Technol. 2020. V. 31. P. 472.
79. Avci D., Mathias L. J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. P. 3221.
80. Avci D., Mathias L. J. // Polym. Bull. 2005. V. 54. P. 11.
81. Zhu S., Shi W. // Polym. Degrad. Stab. 2003. V.80. P. 217.
82. Jiang S. Zhu Y., Hu Y., Chen G., Shi X., Qian X. // Polym. Adv. Technol. 2016. V.27. P. 266.
83. Dai K., Song L., Hu Y. // High Perform. Polym. 2013. V. 25. P. 938.
84. Xing W., Song L., Hu Y., Zhou S., Wu K., Chen L. // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. P. 1503.
85. Chen X., Song L., Hu Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 115. P. 3332.
86. Alter C., Weitkamp R. F., Hoge B. // J. Appl. Polym. Sci. 2023. V. 140. №. 3. P. e53313.
87. Xie W., Guo S., Liu Y., Wang Q., Yang Z. // Composites B. 2020. V. 203. P. 108437.
88. Price D., Pyrah K., Hull T. R., Milnes G. J., Ebdon J. R., Hunt B. J., Joseph P. // Polym. Degrad. Stab. 2002. V. 77. P. 227.