

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
Synthesis and processing of polymers and polymeric composites

УДК 678.7;678.764.43;678.01;678.85;614.841.41;544.452

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-6-594-611>

EDN XIVTBW



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Влияние строения фосфор(III)-содержащих олигоэфир(мет)акрилатов на физико-механические свойства, термическую стабильность и механизмы горения отвержденных полимеров

Б.А. Буравов¹, А. Аль-Хамзави², Р.Б. Гаджиев¹, С.А. Орлова¹, Л.Ю. Донецкова¹,
С.М. Соломахин¹, С.В. Борисов¹, О.С. Фоменко¹, С.А. Трубачев³, А.А. Палецкий³,
А.Г. Шмаков³, О.И. Тужиков¹, О.О. Тужиков¹✉

¹ Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия

² Университет Аль-Кадисия, Эд-Дивания, 58002 Ирак

³ Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского, Сибирское отделение Российской академии наук, Новосибирск, 630090 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: tuzhikovoleg@mail.ru

Аннотация

Цели. Исследование влияния строения спейсера в структуре фосфор(III)-содержащих олигоэфир(мет)акрилатов на физико-механические свойства полимеров и их горючесть.

Методы. Физико-механические свойства полимеров определяли с помощью динамического механического анализатора DMA 242 E Artemis (NETZSCH, Германия); универсальной машины для испытаний (ZwickRoell Group, Германия); копера GT-7045-HMH(L) (Gotech Testing Machines, Inc., Тайвань); дериватографа Q-1500 D системы Паулик–Паулик–Эрдей (термогравиметрические исследования, MOM, Венгрия); установки «Oxygen Index Module» для определения кислородного индекса пластмасс — Fire Testing (Concept Equipment, Великобритания), прибора Копер GT-7045-HMH(L) для определения температуры размягчения по Вика (Gotech Testing Machines, Inc., Тайвань); сверхкритического флюидного экстрактора SFT-110XW (Supercritical Fluid Technologies, Inc., США) для флюидной экстракции сверхкритическим диоксидом углерода.

Результаты. Установлено влияние строения спейсера в структуре фосфор(III)-содержащих олигоэфир(мет)акрилатов на динамические механические и физико-механические свойства полимеров. Сделана сопоставительная оценка влияния строения спейсера на свойства полимеров, их термостабильность (проведен термогравиметрический анализ) и горючесть (измерен кислородный индекс). Установлено, что введение спейсера в структуру олигомера приводит к получению полимеров со сбалансированными физико-механическими свойствами. Полимеры на основе фосфор(III)-содержащих олигоэфир(мет)акрилатов со спейсерами обладают значительно большим сопротивлением ударным нагрузкам.

Выводы. Достигнутые результаты свидетельствуют о возможности получения полимеров на основе фосфор(III)-содержащих олигоэфир(мет)акрилатов со спейсером, обладающих повышенным сопротивлением ударным нагрузкам и термостойкостью при незначительном снижении их горючести.

Ключевые слова

спейсер, фосфорсодержащие полимеры, динамический механический анализ, кислородный индекс, сопряженная модель горения

Поступила: 24.02.2025

Доработана: 14.04.2025

Принята в печать: 13.11.2025

Для цитирования

Буравов Б.А., Аль-Хамзави А., Гаджиев Р.Б., Орлова С.А., Донецкова Л.Ю., Соломахин С.М., Борисов С.В., Фоменко О.С., Трубачев С.А., Палецкий А.А., Шмаков А.Г., Тужиков О.И., Тужиков О.О. Влияние строения фосфор(III)-содержащих олигоэфир(мет)акрилатов на физико-механические свойства, термическую стабильность и механизмы горения отвержденных полимеров. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(6):594–611. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-6-594-611>

RESEARCH ARTICLE

Influence of the structure of phosphorus(III)-containing oligoester(meth)acrylates on the physical and mechanical properties, thermal stability, and combustion mechanisms of cured polymers

Boris A. Buravov¹, Ali Al-Hamzawi², Rashid B. Gadzhiev¹, Svetlana A. Orlova¹, Lyubov Yu. Donetskova¹, Semyon M. Solomakhin¹, Sergey V. Borisov¹, Olga S. Fomenko¹, Stanislav A. Trubachev³, Aleksander A. Paletsky³, Andrey G. Shmakov³, Oleg I. Tuzhikov¹, Oleg O. Tuzhikov¹✉

¹ Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

² Al-Qadisiyah, Al-Diwaniyah, 58002 Iraq

³ Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: tuzhikovoleg@mail.ru

Abstract

Objectives. The work sets out to investigate the influence of the structure of spacer in structure of phosphorus(III)-containing oligoester(meth)acrylates on physical and mechanical properties of polymers and their combustibility.

Methods. The physical and mechanical properties of polymers were determined using the following: DMA 242 E Artemis dynamic mechanical analyzer (NETZSCH, Germany); universal testing machine for standard tests on materials (ZwickRoell Group, Germany); GT-7045-HMH(L) impact test machine (Gotech Testing Machines, Inc., Taiwan); Q-1500 D derivatograph of the Paulic–Paulic–Erdey system (thermogravimetry, IOM, Hungary); Oxygen Index Module device for determination of burning behavior by plastic flammability testing according to oxygen index (Concept Equipment, United Kingdom); GT-7045-HMH(L) device for determination of the Vicat softening temperature (Gotech Testing Machines, Inc., Taiwan); SFT-110XW supercritical fluid extractor (Supercritical Fluid Technologies, Inc., USA) for supercritical fluid extraction with carbon dioxide.

Results. The influence of the spacer structure in the structure of phosphorus(III)-containing oligoester(meth)acrylates on the dynamic mechanical and physicomachanical properties of polymers was established. Comparative assessment of the impact of the spacer structure on properties of polymers was carried out in terms of their heat stability (thermogravimetric analysis) and combustibility (measurement of limited oxygen index). It is established that polymers having balanced physical and mechanical properties can be obtained by introducing spacer characteristics into the oligomer structure. Polymers obtained on the basis of phosphorus(III)-containing oligoester(meth)acrylates with spacers demonstrate considerable resistance to impact strength tests.

Conclusions. The achieved results testify to the possibility of obtaining polymers on the basis of phosphorus(III)-containing oligoester(meth)acrylates with spacer attributes that possess increased resistance to impact strength and thermal stability tests at an insignificant decrease in their combustibility.

Keywords

spacer, phosphorus-containing polymers, dynamic mechanical analysis, DMA, limited oxygen index, coupled combustion model

Submitted: 24.02.2025

Revised: 14.04.2025

Accepted: 13.11.2025

For citation

Buravov B.A., Al-Hamzawi A., Gadzhiev R.B., Orlova S.A., Donetskova L.Yu., Solomakhin S.M., Borisov S.V., Fomenko O.S., Trubachev S.A., Paletsky A.A., Shmakov A.G., Tuzhikov O.I., Tuzhikov O.O. Influence of the structure of phosphorus(III)-containing oligoester(meth)acrylates on the physical and mechanical properties, thermal stability, and combustion mechanisms of cured polymers. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(6):594–611. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-6-594-611>

ВВЕДЕНИЕ

Исследования возможности синтеза фосфорсодержащих акрилатов, особенности их отверждения и определение свойств полученных материалов обобщены в работе [1]. Дальнейшее развитие направления представлено в работах [2–4]. Однако новый виток исследований связан с установлением возможности синтеза мономеров со спейсерами, что и определило возможность публикации серии статей.

Ранее нами были опубликованы результаты исследования синтеза пространственно разделенных фосфорсодержащих олигоэфир(мет)акрилатов (phosphorus-containing polymerizable compound, PPC) и проведена оценка влияния строения спейсера на кинетику их фотоотверждения [5].

Материалы этой статьи являются продолжением начатых ранее исследований, основанных на материалах диссертации Б.А. Буравова¹, и посвящены изучению физико-механических свойств отвержденных фосфорсодержащих олигоэфир(мет)акрилатов со спейсерами на основе трехвалентного фосфора. Синтезированные мономеры планируются использовать в качестве сырья для изготовления изделий пониженной горючести лазерной стереолитографией (stereolithography, SLA) и цифровой световой обработкой (digital light processing, DLP) — методами 3D печати, используемыми, в том числе, в автомобильной, авиационной и железнодорожной технике. В связи с этим, оценка влияния строения спейсера на физико-механические свойства отвержденных материалов для прогнозирования возможных вариантов направлений использования конечных изделий является актуальной.

Используя метод динамического механического анализа (ДМА), проведена оценка влияния спейсера и его структуры на свойства отвержденных полимеров.

По температурному изменению комплексного динамического механического модуля полимеров на основе фосфор(III)-содержащих олигоэфир(мет)акрилатов оценено влияние строения спейсера в их структуре на модуль накопления механических потерь, и определен демпфирующий фактор полимеров. Как правило, данные результаты по температурным изменениям пласто-эластических свойств материала позволяют получить представление о структуре сформированного полимера и оценить граничные условия его применения. Используя

диаграммы Коула–Коула, установлены области сбалансированности свойств отвержденных полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование свойств полимеров проводили на PPC, различающихся строением, в частности присутствием спейсера в структуре исходного мономера. Химические формулы соединений PPC-1, PPC-2 и PPC-3 представлены на рис. 1.

Соединение PPC-4 по своему строению аналогично PPC-2, PPC-3, однако одна из функциональных эфир(мет)акрилатных групп заменена на аллильную. Синтез соединения PPC-4 проводили аналогично получению PPC-2 и PPC-3, но в этом случае при загрузке реагентов один моль глицидил(мет)акрилата (ГМА) из четырех, используемых при синтезе PPC-3 и PPC-4, заменяли одним моле аллилглицидилового эфира [6].

В обобщенном виде синтезированные соединения представлены на рис. 2, показывающем различия в структуре соединений, а также использованные в синтезе типы соединений, формирующие тот или иной функционал в продукте.

Получение образцов полимеров, используемых в дальнейшем для испытаний, проводили в формах путем отверждения PPC в присутствии 0.5 мас. % фотоинициатора фенил-бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфин оксида (phenyl-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide (BAPO)) под действием ультрафиолетового (УФ) излучения в камере «UV Exposure Lab Chamber» (SPDI UV, США). Диапазон излучения ртутной лампы — 200–400 нм, мощность — 62 Вт/см². Время отверждения в камере составляло 25 мин. Время до светки образцов после извлечения из форм — 10 мин.

УФ-отвержденные образцы полимеров подвергали золь-гель анализу методом флюидной экстракции сверхкритическим диоксидом углерода (с использованием сверхкритического флюидного экстрактора SFT-110XW, *Supercritical Fluid Technologies, Inc.*, США). Результаты анализа свидетельствуют о практически полном связывании мономеров при полимеризации (табл. 1). Степень отверждения составила 100.0, 99.4, 98.0% для PPC-1, PPC-2 и PPC-3 соответственно.

Приведенные результаты золь-гель анализа свидетельствуют о том, что спейсер в структуре исходного соединения практически не ограничивает конверсию олигоэфир(мет)акрилатного фрагмента в пространственно-сшитый материал.

¹ Буравов Б.А. Синтез и свойства полимеризационноспособных фосфорсодержащих олигомеров со спейсером в структуре: специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»: дис. канд. хим. наук. Волгоград; 2020 г., 161 с. [Buravov B.A. Synthesis and properties of polymerization-capable phosphorus-containing oligomers with a spacer in the structure. Cand. Sci. Thesis (Chem.). Volgograd; 2020, 161 p. (In Russ).]

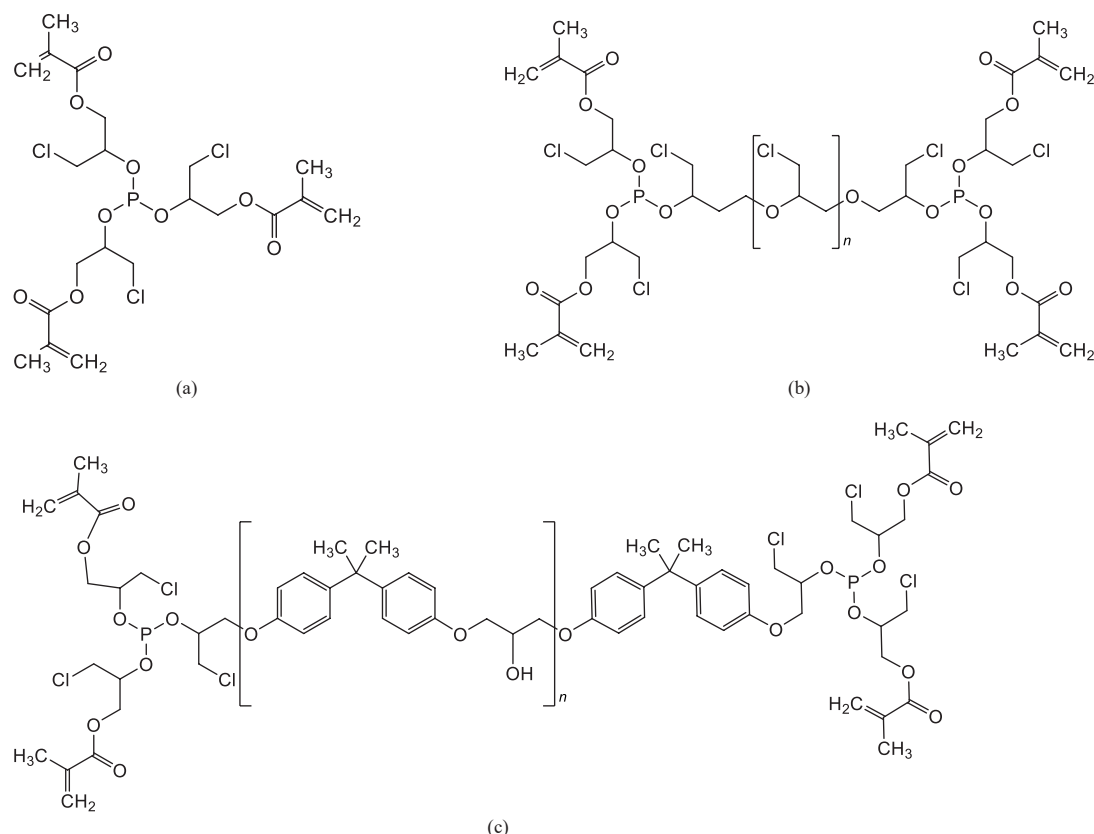


Рис. 1. Структура: (a) PPC-1; (b) PPC-2; (c) PPC-3

Fig. 1. Structure of (a) PPC-1; (b) PPC-2; (c) PPC-3

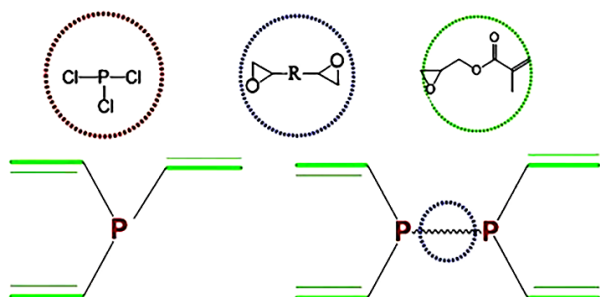


Рис. 2. Обобщенные структурные формулы PPC и исходных реагентов для их получения: (a) PPC-1, без спейсера; (b) PPC-2 и PPC-3, со спейсером разного строения

Fig. 2. Generalized structural chemical formulas and the starting reagents for their production: (a) PPC-1, without spacer; (b) PPC-2 and PPC-3, with the different spacer structure

Исследование влияния спейсера и его строения на свойства отвержденных полимеров, проводили при динамическом нагружении в соответствии с ГОСТ Р 57916-2017² с применением метода

Таблица 1. Результаты золь-гель анализа

Table 1. Sol-gel analysis results

Образцы Samples	Содержание гелевой фракции, мас. % Gel fraction content, wt %	
	При 18°C At 18°C	При 40°C At 40°C
PPC-1	100.0	—
PPC-2	99.4	99.98
PPC-3	98.0	100.00

Примечание: соотношение PPC/BAPO = 99.5 : 0.5 мас. %. Условия: давление — 1300 psi, время — 3 ч.

Note: the ratio of PPC/BAPO = 99.5 : 0.5 wt %. Conditions: pressure is 1300 psi, time is 3 h.

ДМА на приборе DMA 242 E Artemis (NETZSCH, Германия) в условиях двухлучевого изгиба, используя прилагаемые к прибору оснастки и методики.

² ГОСТ Р 57916-2017 (ISO 6721-5:1996). Национальный стандарт Российской Федерации. Пластмассы. Определение механических свойств при динамическом нагружении. Часть 5. Колебания при изгибе. Нерезонансный метод: дата введения 08.11.2017. Москва: Стандартинформ; 2017 г., 11 с. [GOST R 57916-2017 (ISO 6721-5:1996). National Standard of the Russian Federation. Plastics. Determination of dynamic mechanical properties. Part 5. Flexural vibration. Non-resonance method. Moscow: Standartinform; 2017 (in Russ.).]

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Динамический модуль упругости при изгибе (E')

Динамический модуль упругости (E') — модуль накоплений, представляет собой энергию, накапливаемую в образце при синусоидально приложенной нагрузке. Согласно ГОСТ Р 56801-2015³ модуль упругости пропорционален максимальной энергии, запасенной во время цикла нагружения, и является мерой жесткости вязкоупругого материала. Температурная зависимость изменения жесткости исследуемых отвержденных полимеров с различным строением спейсера и без них представлена на рис. 3. Обобщенные данные представлены в табл. 2. Анализ приведенных данных позволяет сопоставить жесткость и степень структурирования полимерной матрицы [7, 8].

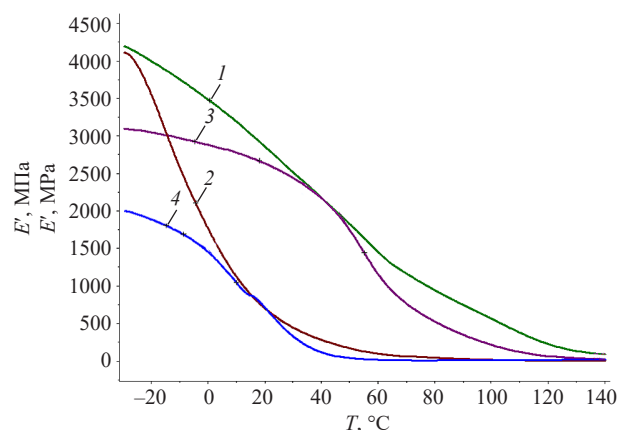


Рис. 3. Температурная зависимость модуля упругости E' : (1) PPC-1; (2) PPC-2; (3) PPC-3; (4) PPC-4

Fig. 3. Temperature dependence of the modulus of elasticity E' : (1) PPC-1; (2) PPC-2; (3) PPC-3; (4) PPC-4

Модули упругости всех исследуемых материалов имеют три температурно-зависимых области:

- низкотемпературную — область стекловидного состояния;
- температурную область переходного периода — область быстрых релаксационных процессов в матрице полимера под действием приложенных нагрузок, показывающую, что материал находится в переходном стеклообразном-вязкоупругом состоянии;
- высокотемпературную область — плато высокоэластического состояния материала.

Таблица 2. Результаты ДМА-исследований структурированных образцов

Table 2. Results of dynamic mechanical analysis of structured samples

Параметр Parameter	PPC-1	PPC-2	PPC-3	PPC-4
$E'_{\max}$, МПа $E'_{\max}$, MPa	4200	4120	3090	2000
$E'_{\min}$, МПа $E'_{\min}$, MPa	88	12	30	9
$T_{E_{\min}}$, °C	140	70	140	120
T_g , °C, $E'_{\max}$	−5	−20	35	0.0
E_a , кДж/моль E_a , kJ/mol	283.0	568.8	283.7	203.4

Примечание: E' — динамический модуль упругости при изгибе; $E'_{\max}$, $E'_{\min}$ — максимальное и минимальное значение динамического модуля упругости при изгибе; $T_{E_{\min}}$ — температура при минимальном значении модуля упругости при изгибе; T_g , °C, $E'_{\max}$ — температура стеклования определенная при максимальной температуре динамического модуля упругости; E_a — энергия активации вязкого течения.

Note: E' is the dynamic modulus of elasticity under bending; $E'_{\max}$, $E'_{\min}$ is the maximum and minimum value of the dynamic modulus of elasticity under bending; $T_{E_{\min}}$ is the temperature at the minimum value of the modulus of elasticity under bending; T_g , °C, $E'_{\max}$ is the glass transition temperature determined at the maximum temperature of the dynamic modulus of elasticity; E_a is the activation energy of the viscous flow.

Из представленных данных видно, что наибольшей жесткостью ($E' = 4200$ МПа) при температуре -25°C обладает образец PPC-1, мономер которого не содержит спейсера в структуре. Образец PPC-2, содержащий алифатический спейсер (остаток продукта Э-181), характеризуется немного меньшим начальным значением жесткости ($E' = 4120$ МПа). Полимер PPC-3, содержащий спейсер ароматического строения (остаток эпоксида ЭД-20), обладает еще меньшей жесткостью ($E' = 3090$ МПа). Значительно меньшим начальным значением жесткости ($E' = 2000$ МПа) обладает отвержденный образец продукта (PPC-4) со спейсером ароматического строения, в котором одна из четырех метакрилатных групп замещена аллильной. Эта группа характеризуется меньшей, по сравнению с метакрилатами, реакционной способностью и, вероятно, не полностью вступает в реакции

³ ГОСТ Р 56801-2015 (ИСО 6721-1:2011). Национальный стандарт Российской Федерации. Пластмассы. Определение механических свойств при динамическом нагружении. Часть 1. Общие принципы: дата введения 27.11.2015. Москва: Стандартинформ; 2016 г., 19 с. [GOST R 56801-2015 (ISO 6721-1:2011). National Standard of the Russian Federation. Plastics. Determination of dynamic mechanical properties. Part 1. General principles. Moscow: Standartinform; 2016 (in Russ.).]

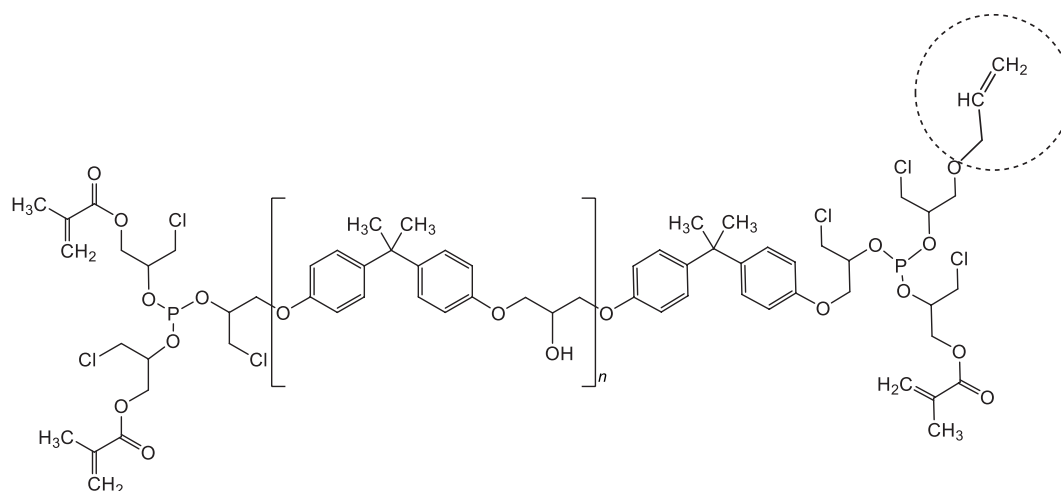


Рис. 4. Структура PPC-4

Fig. 4. Structure of PPC-4

фотополимеризации, выступая в роли «дефектной» группы, что, в конечном итоге, приводит к снижению плотности сшивок. Соединение PPC-4 (рис. 4) было синтезировано нами дополнительно в условиях, аналогичных получению PPC-1, PPC-2 и PPC-3, для выявления эффекта «дефектообразования» в структуре сшитых полимеров.

Необходимо отметить значительные различия отклика свойств материалов на действие температуры (рис. 3). Образец без спейсера (кривая 1), вероятно, имеет однородную глобулярную надмолекулярную структуру, что определяет монотонное убывание значения динамического модуля упругости в диапазоне температур от -25 до $+114^{\circ}\text{C}$. При этом отмечается незначительный перегиб в области 60°C , что, вероятно, связано с высвобождением межглобулярных связей отвержденного материала, мало отличающихся структурой и химической природой сформированных химических связей внутри глобул.

Введение «мягкого» спейсера в структуру полимера PPC-2, состоящего из алифатического низкомолекулярного звена с кислородом в его основной цепи (рис. 3, кривая 3), практически не сказывается на начальном значении динамического модуля упругости по сравнению с образцом PPC-1 без спейсера (рис. 3, кривая 1). Однако при сравнительно небольшом повышении температуры «мягкий» спейсер оказывает «пластифицирующее» действие, что проявляется в достаточно активном и значительном снижении показателя динамического модуля упругости образца PPC-2 без каких-либо наблюдаемых переходных явлений [9], как это наблюдается в других образцах (PPC-1, PPC-3, PPC-4).

Зависимость динамического модуля упругости от температуры полимера, содержащего объемный

«жесткий» ароматический спейсер (PPC-3) — остаток от эпоксидной смолы ЭД-20, имеет явно выраженный перегиб в области 40°C (рис. 3, кривая 2), что можно объяснить увеличением подвижности глобул сформированной матрицы сшитого полимера, связанных между собой спейсером ароматической структуры. Соответственно, значение E' полимерной матрицы PPC-3 при температурах от -25 до $+40^{\circ}\text{C}$ определяется совместным влиянием структуры спейсера и сшитой глобулярной структуры полимера. Выше указанной температуры эффект присутствия спейсера увеличивается, что выражается значительным снижением E' по сравнению с показателем полимера PPC-1 без спейсера.

Замена одного из четырех метакрилатных фрагментов на менее реакционноспособный аллильный (рис. 4, выделено пунктиром) значительно влияет на упругие свойства полимерной матрицы при низких, от -30 до $+20^{\circ}\text{C}$, температурах. Этот эффект определяется меньшей конверсией аллильных групп при их полимеризации, что подтверждается расчетами плотности сшивок, приведенных ниже (табл. 4). Введение менее реакционноспособной группы приводит к снижению жесткости глобул и, как следствие, уменьшает начальные значения модуля упругости до 2000 МПа при -25°C , смещая характерное для PPC-3 переходное состояние в область 0°C .

Высказанное предположение подтверждается значениями энергии активации E_a вязкого течения полимеров, определенных по результатам ДМА исследований (табл. 2). PPC-1 и PPC-3 имеют практически одинаковые значения энергий активации (283.0 и 283.7 кДж/моль соответственно). Энергия активации вязкого течения PPC-2 практически вдвое превышает аналогичные показатели PPC-1 и PPC-3,

что, вероятно, можно объяснить гибкостью спейсера, содержащего «шарнирный» кислород в основной цепи и полярный заместитель в боковой цепи [10].

Для полимера РРС-4 наблюдается снижение энергии активации с 283.7 до 203.4 кДж/моль, что свидетельствует о значительном снижении плотности упаковки глобул получаемого материала. Это нашло свое подтверждение при расчетах общей плотности сшивок отвержденных полимеров (табл. 4).

Динамический модуль потерь (E'')

Динамический модуль потерь (E'') представляет собой энергию, рассеиваемую в виде тепла за цикл испытания, и определяется площадью под кривой температурной зависимости (рис. 5) [11]. По сути, это характеристика механизма рассеянной релаксации.

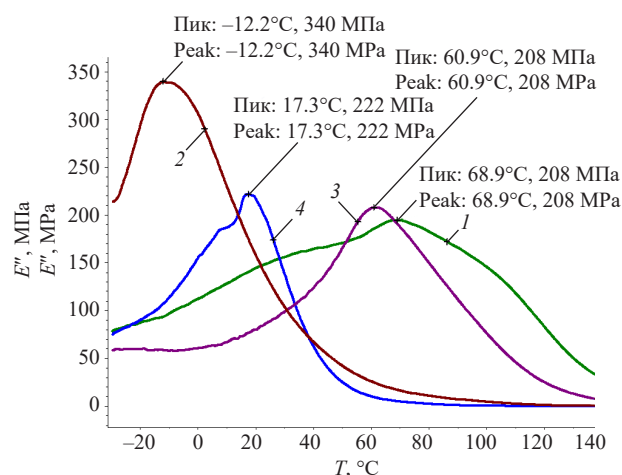


Рис. 5. Температурная зависимость динамического модуля потерь E'' : (1) РРС-1; (2) РРС-2; (3) РРС-3; (4) РРС-4

Fig. 5. Temperature dependence of the dynamic loss modulus E'' : (1) PPC-1; (2) PPC-2; (3) PPC-3; (4) PPC-4

Исследуемая температурная зависимость модуля потерь образцов с различными по строению спейсерами, содержащимися в исходных продуктах, сохраняет тенденцию изменения жесткости, рассмотренную выше. В табл. 3 представлены обобщенные данные результатов исследований.

Таблица 3. Сводные данные по модулю потерь

Table 3. Summary data by loss modulus

Параметр Parameter	PPC-1	PPC-2	PPC-3	PPC-4
$E''_{\max}$, МПа	195	340	208	222
T_g , °C, $E''_{\max}$	69	-12	60	17

Из графических и табличных данных видно оказываемое влияние спейсера в полимерной матрице на значение модуля потерь и изменение температуры его максимума, характеризующие структурные изменения полимера.

Полученные результаты указывают на то, что минимальной диссипацией энергии нагружения обладает не имеющий спейсера полимер РРС-1, характеризующийся высокой плотностью упаковки полимерных цепей метакрилатного фрагмента. Сравнительно мало отличающимся значением $E''_{\max}$ обладают полимеры, имеющие объемный ароматический спейсер (РРС-3 и РРС-4). Присутствие алифатического спейсера в РРС-2 значительно увеличивает величину рассеивания энергии нагружения при изгибе ($E'' = 340$ МПа) при достаточно низких температурах, характеризующихся фазовым переходом при меньших температурах ($T_g = -12^\circ\text{C}$), вероятно, за счет «пластифицирующего» эффекта подвижного алифатического спейсера.

Необходимо отметить, что форма температурной зависимости модуля потерь образцов со спейсерами значительно отличается от формы температурной зависимости модуля потерь образца сравнения. Зависимость модуля потерь РРС-1 имеет вид большого гало в широком интервале температур. Такое поведение материала можно объяснить набором структур, обладающих широким спектром молекулярно-массового распределения глобул полимера, а также близкими значениями напряженных межглобулярных и внутриглобулярных химических связей, сравнимых по природе и прочности.

Введение малореакционноспособной аллильной группы (РРС-4) оказывает значительное влияние на свойства материала. Снижается температура максимума модуля потерь с 60 до 17°C и увеличивается значение E'' с 208 до 222 МПа по сравнению с РРС-3.

Таким образом, введение спейсеров в структуру олигомеров оказывает значительное влияние на модуль потерь. Глобулы полимера без спейсера обладают малой подвижностью и, соответственно, малой склонностью к диссипации энергии от приложенной нагрузки, что в конечном итоге должно придавать хрупкость материалу. Наличие алифатического спейсера, вероятно, выступающего в качестве «мягкой» сшивки между образующимися высокомолекулярными глобулами, значительно увеличивает модуль потерь за счет «пластифицирующего» эффекта. Наличие «жесткого» ароматического спейсера незначительно влияет на величину показателя и при этом ограничивает область температур его максимума, что можно объяснить меньшими значениями молекулярно-массового распределения связанных между

собой глобулярных структур, ограниченных размером молекулы мономера.

Демпфирующий фактор (tgδ_f)

Величина значений коэффициента демпфирования tgδ_f (демпфирующий фактор) является показателем взаимосвязи между образовавшимися полимерными фазами материала. Взаимодействие, адгезия (проникновение) между фазами, в том числе и их совместимость, а также влияние способа отверждения композитного материала, могут определяться температурными зависимостями показателя, а его максимум позволяет определить температуру (T_g) перехода материала в вязкопластическое состояние [12].

На рис. 6 показаны температурные зависимости коэффициента демпфирования tgδ_f. Из представленных данных видно, что tgδ_f принимает большие значения с повышением температуры и достигает максимума в области фазового перехода в вязко-эластическое состояние.

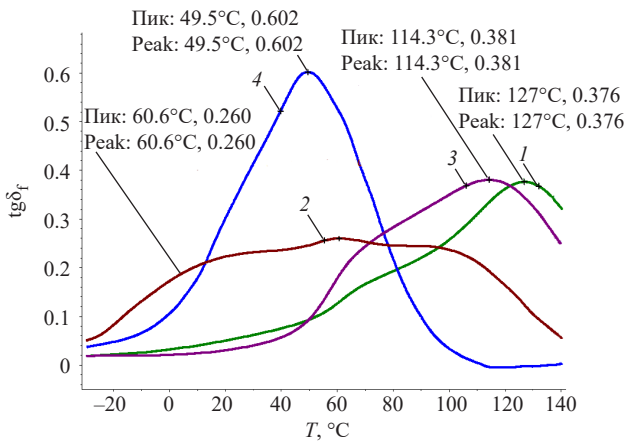


Рис. 6. Температурная зависимость tgδ_f структурированных фосфор(III)-содержащих олигомеров: (1) PPC-1; (2) PPC-2; (3) PPC-3; (4) PPC-4

Fig. 6. Temperature dependence of tgδ_f structured phosphorus-containing oligomers: (1) PPC-1; (2) PPC-2; (3) PPC-3; (4) PPC-4

Отмечено, что tgδ_f имеет меньшие значения при температурах ниже T_g для всех образцов, поскольку сегменты цепи отвержденного материала находятся не в лабильном, а малоподвижном состоянии. По мере увеличения температуры сегменты цепи, при сохранении общей структуры, становятся более подвижными, что приводит к увеличению значений показателя. Чем выше экстремальное значение tgδ_f, тем выше степень молекулярной подвижности [12].

Сопоставляя максимальные значения tgδ_f исследованных образцов отвержденных полимеров

на основе PPC-1 (0.376) и PPC-3 (0.381) можно сделать предположение о практически равной их молекулярной подвижности и относительно близких значениях температур фазового перехода (127 и 114°C соответственно). Учитывая строение соединений, можно констатировать, что ароматический спейсер малоподвижен в полимерных структурах, придает им жесткость, ограничивая подвижность глобулярных сегментов [13].

Температурная зависимость коэффициента демпфирования PPC-4, характеризующегося меньшей плотностью сшивок (рис. 6), имеет максимальное по сравнению с остальными значение показателя (0.6), проявляемое при температуре 50°C, что на 77 и 65°C ниже аналогичного показателя образцов PPC-1 и PPC-3 соответственно. Это объясняется меньшей плотностью внутриглобулярных сшивок PPC-4.

Расчет плотности сшивок [14, 15] проводили по формуле (1):

$$\nu = \frac{E'_r}{3 \cdot R \cdot T_r}, \tag{1}$$

где ν — плотность сшивки, моль/м³; E'_r — значение динамического модуля упругости при изгибе E' при T_g + 30°C, Дж, индекс r означает rubbery region — каучукоподобное (эластичное) состояние/область; T_r — абсолютная температура, соответствующая T_g + 30°C; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(К·моль). Результаты расчета общей плотности сшивок представлены в табл. 4.

Таблица 4. Сводные данные по демпфирующему фактору

Table 4. Summary data on the damping factor

Параметр Parameter	PPC-1	PPC-2	PPC-3	PPC-4
tgδ _{f max}	0.38	0.26	0.38	0.60
T _g , °C, tgδ _f	127	60	114	50
ν, моль/м ³ ν, mol/m ³	15473	10129	8018	4510

Температурная зависимость коэффициента демпфирования PPC-2 имеет достаточно размытое гало в широком диапазоне температур (от –30 до +140°C), при этом практически не меняется при температурах от 20 до 110°C, имея незначительно выраженный максимум в области 60°C. Это свидетельствует о высоких вязкопластических свойствах полимера, которые должны обеспечивать большие значения сопротивления ударным нагрузкам, что подтвердилось при дальнейших исследованиях (рис. 7).

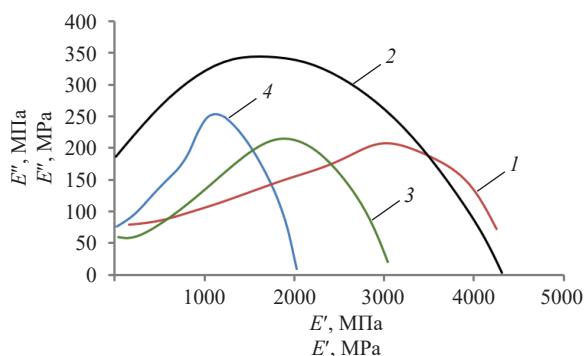


Рис. 7. Диаграммы Коула–Коула УФ-отвержденных композитов: (1) PPC-1; (2) PPC-2; (3) PPC-3; (4) PPC-4

Fig. 7. Cole–Cole diagrams of UV-cured composites: (1) PPC-1; (2) PPC-2; (3) PPC-3; (4) PPC-4

Диаграмма Коула–Коула

На рис. 7 представлен график Коула–Коула, который представляет собой инструмент для изучения структурных изменений, происходящих в сшитых полимерах, и имеет значение при сопоставлении влияния спейсера на вязкоупругие свойства полимерных материалов [16], в конечном счете определяющих физико-механические свойства. График Коула–Коула строится в координатах изменения модуля потерь от модуля упругости, а его полукруглый характер может характеризовать степень сбалансированности свойств сшитого полимерного композита [17]. Несовершенство полукруглой формы указывает на неоднородность структуры сформированного материала. С другой стороны, близость формы зависимости к идеальному сектору окружности свидетельствует о сбалансированности составляющих полимерную матрицу структур [14] в широком температурном интервале. Обобщенные данные приведены в табл. 5.

Из представленных графических данных видно, что форма зависимости модуля потерь от модуля упругости полимера, не содержащего спейсера, далека от формы идеального сектора окружности, и ее максимум смещен в область больших значений модуля упругости (рис. 7, кривая 1). Введение спейсера различной структуры приводит диаграмму Коула–Коула к более совершенному виду (кривые 2 и 3), смещая максимум модуля потерь в область меньших значений модуля упругости, близких к его среднему значению. Поскольку диаграмма характеризует взаимодействие структур сформированного сшитого полимера, можно сказать, что введение спейсера приводит к формированию более совершенной структуры [18] и, следовательно, должно привести к улучшению физико-механических свойств, в том числе, сопротивлению ударным нагрузкам. Это

предположение получило свое подтверждение при дальнейших сопоставительных испытаниях исследуемых материалов (см. ниже).

Таблица 5. Сводные данные, полученные из диаграммы Коула–Коула

Table 5. Summary data obtained from the Cole–Cole diagram

Параметр Parameter	PPC-1	PPC-2	PPC-3	PPC-4
$E''_{\max}$ (диаграмма Коула–Коула), МПа	206	344	214	252
$E''_{\max}$ (Cole–Cole), МПа				
E' при $E''_{\max}$ (диаграмма Коула–Коула), МПа	3056	1612	1943	1125
E' at $E''_{\max}$ (Cole–Cole), МПа				
$\frac{1}{2} E'_{\max}$, МПа	2100	2060	1545	1000
$\frac{1}{2} E'_{\max}$, МПа				

Замена одной метакрилатной группы на сравнительно менее реакционноспособную к полимеризации в исследуемых условиях — аллильную [19], приводит к значительному изменению диаграммы Коула–Коула (рис. 7, кривая 4) и снижению характеристических показателей (табл. 5). Форма кривой 4 отклоняется в сторону менее совершенной по сравнению с аналогами PPC-2 и PPC-3 (кривые 2 и 3), при этом максимум модуля потерь снижается и смещается в область меньших значений модуля упругости. Это свидетельствует об увеличении «дефектности» структуры сформированной полимерной матрицы сшитого материала при введении в олигомер менее реакционноспособной аллильной группы.

Обобщая вышесказанное и сопоставляя результаты проведенных ДМА исследований, можно сказать, что введение спейсера в структуру олигомера значительно сказывается на упруго-эластических свойствах отвержденных полимеров. Введение алифатического спейсера приводит к формированию материала с повышенными эластическими свойствами, не изменяя значений модуля упругости при низких значениях температур, однако обеспечивает большую глобулярную подвижность отвержденного материала. Введение ароматического спейсера приводит к снижению модуля упругости при сравнительно низких температурах, сохраняя жесткость отвержденного полимера при более высоких температурах. И в том, и в другом случае формируется более сбалансированная структура отвержденного полимера.

Введение малореакционноспособных функциональных групп значительно влияет на надмолекулярное

строение материала и, как следствие, на физико-механические свойства сформированной сшитой матрицы отвержденного полимера.

Полученные результаты указывают на то, что использование спейсеров в структурах отверждаемых соединений позволяют целенаправленно создавать материалы с заранее заданными вязко-эластическими свойствами, что особенно актуально для хрупких фосфорсодержащих материалов.

Влияние спейсера и его структуры на физико-механические свойства, теплостойкость и сопротивление действию огня

С целью сопоставления результатов ДМА с физико-механическими свойствами полимеров, полученных в присутствии инициаторов УФ-отвержденных материалов на основе PPC-1, PPC-2 и PPC-3, исследовали их прочность при статическом изгибе, сопротивление ударным нагрузкам, теплостойкость и огнестойкость. Кроме этого, были получены модели разложения PPC-1, PPC-2, PPC-3 и кинетические параметры протекающих реакций макростадий. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 8–10 и табл. 6–10.

Результаты испытаний ударной вязкости

Исследование влияния спейсера в структуре олигомеров на сопротивление ударным нагрузкам полимеров на их основе проводили по методу Изода с надрезом в соответствии с ГОСТ 19109-2017 (ISO 180:2000)⁴.

Полученные значения ударной вязкости (рис. 8) полностью согласуются с результатами проведенных ДМА исследований.

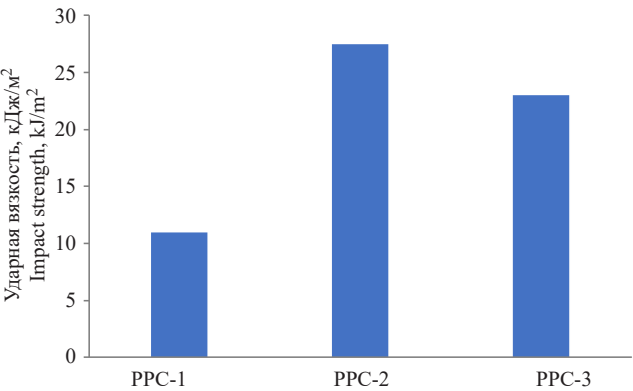


Рис. 8. Ударная вязкость PPC-1, PPC-2, PPC-3

Fig. 8. Impact strength PPC-1, PPC-2, and PPC-3

Из представленных данных видно, что отвержденный полимер, содержащий «мягкий» алифатический спейсер (PPC-2), характеризуется большими значениями сопротивления ударным нагрузкам, чем образец, содержащий «жесткий» спейсер — остаток эпоксидной смолы ЭД-20 (PPC-3), что вероятно связано с большей диссипацией энергии удара подвижной частью спейсера.

Введение спейсеров в структуру олигомеров в 2.5–3 раза повышает ударную вязкость отвержденных полимеров, причем «мягкий» спейсер оказывает большее влияние. Этот факт хорошо согласуется с полученными результатами ДМА исследований, представленными выше.

Значения модуля упругости, определенного при исследовании сопротивления материалов статическому изгибу, показали соответствие исследованиям ДМА (табл. 6) при условии учета соответствия температуры проведения физико-механических испытаний.

Таблица 6. Сопротивление изгибающему нагружению

Table 6. Resistance to bending stress

Параметр Parameter	PPC-1	PPC-2	PPC-3
E , ГПа E , GPa	2.57	0.49	1.92
dl при разрушении, % dl at fracture, %	2.6	8.4	2.4
$F_{\text{разруш.}}$, МПа $F_{\text{break.}}$, MPa	60	29.5	40.5

Примечание: E — модуль Юнга; dl — удлинение при разрушении, %; $F_{\text{разруш.}}$ — нагружение при разрушении, МПа.

Note: E is Young's modulus; dl is elongation at fracture, %; F_{break} is breaking load, MPa.

PPC-1 характеризуется максимальным значением модуля Юнга E при изгибе (2.57 ГПа) и разрушается при значительно больших приложенных усилиях (60 МПа) при наименьшем значении прогиба (2.6%). Введение «мягкого» спейсера (PPC-2) приводит к снижению модуля Юнга до 0.45 ГПа (более чем в 5.5 раз), снижению разрушающего нагружения до 29.5 МПа; при этом более чем в 3 раза (8.4%) увеличивается прогиб при разрушении. Введение «жесткого» спейсера в структуру материала (PPC-3) сопровождается снижением его модуля Юнга до 1.92 ГПа

⁴ ГОСТ 19109-2017 (ISO 80:2000). Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Изоду. М.: Стандартинформ, 2018 г. [GOST 19109-2017 (ISO 180:2000). Interstate Standard. Plastics. Method for determination of Izod impact strength. Moscow: Standartinform; 2018 (in Russ.).]

при 30%-ном снижении напряжения разрушения и при повышенных значениях прогиба (3.4%).

Полученные результаты показывают, что введение спейсеров значительно увеличивают пластические свойства отвержденных материалов. Термопластические свойства полимеров, определенные по методу Вика по ГОСТ 15088-2014⁵ (табл. 7), также свидетельствуют о повышении вязкопластических свойств отвержденных образцов, содержащих спейсер в структуре олигомера. Увеличение нагрузки практически не изменяет температуру размягчения PPC-1, в то время как имеет место понижение температур размягчения при увеличении нагрузки для образцов со спейсером (PPC-2 и PPC-3).

Таблица 7. Теплостойкость по Вика

Table 7. Vicat softening temperature

Условия испытания Test conditions	PPC-1	PPC-2	PPC-3
	Температура размягчения, °C Softening point, °C		
Нагрузка 10Н Load 10Н	231	242 (0.5 мм)* 242 (0.5 мм)*	243
Нагрузка 50Н Load 50Н	228	170	121

* Погружение индентора на 0.5 мм в образец при температуре 242°C.

* Immersion of the indenter 0.5 mm into the sample at a temperature of 242°C.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение спейсера в структуру олигомера, позволяет получить полимерный материал с повышенными вязкопластическими свойствами, что не характерно для фосфорсодержащих полимерных материалов и обычно является ограничением их использования в компандах.

Термическая устойчивость

Учитывая, что фосфорсодержащие олигоэфир(мет)акрилаты должны обладать пониженной горючестью, то представляет интерес оценить влияние спейсера на термостабильность и горючесть полимеров.

Термическую устойчивость отвержденных образцов оценивали с применением дериватографа Q-1500 D системы Паулик–Паулик–Эрдей (MOM, Венгрия). Результаты исследований представлены на рис. 9 и в табл. 8. Видно, что образцы отличаются

термостойкостью, динамикой процесса деструкции и количеством коксового остатка при 400°C. Присутствие алифатического спейсера в образце PPC-2 незначительно снижает температуру начала

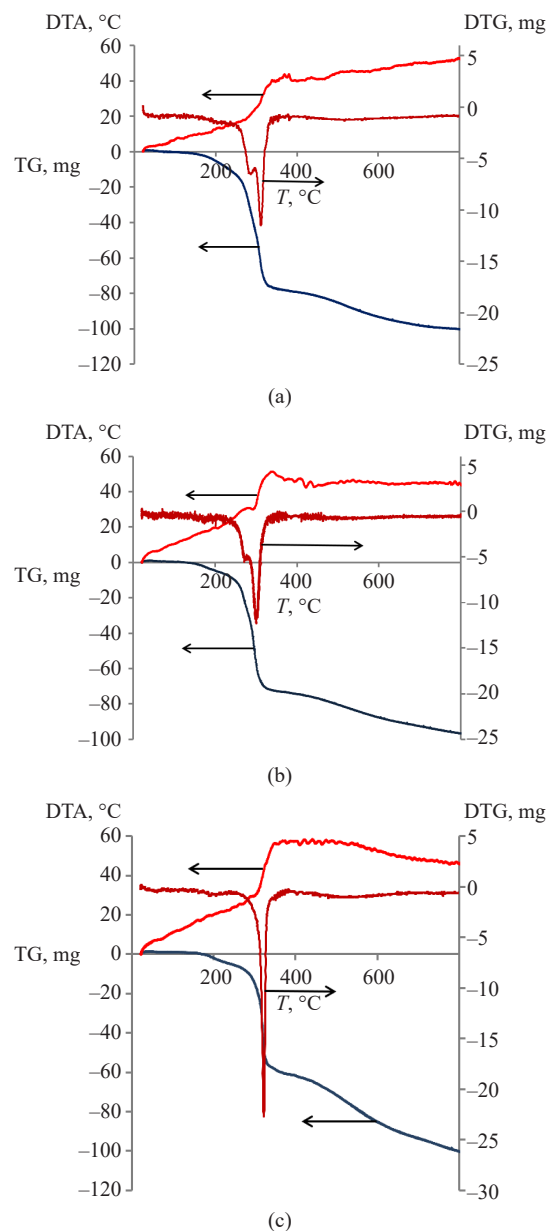


Рис. 9. Дериватограммы отвержденных материалов: (a) PPC-1; (b) PPC-2; (c) PPC-3. Скорость нагрева 10°C/мин. DTA — дифференциальный термический анализ, °C; TG — термогравиметрия, мг; DTG — деривативная термогравиметрия, мг/мин

Fig. 9. Derivatograms of cured materials: (a) PPC-1; (b) PPC-2; (c) PPC-3. Heating rate 10°C/min. DTA — differential thermal analysis, °C; TG — thermogravimetry, mg; DTG — derivative thermogravimetry, mg/min

⁵ ГОСТ 15088-2014 (ISO 306:2004). Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика. Введен 2015-01-01. М.: Стандартинформ, 2014 г., 15 с. [GOST 15088-2014. Interstate Standard. Plastics. Thermoplastic materials. Determination of Vicat softening temperature (VST). Moscow: Standartinform; 2014 (in Russ.).]

Таблица 8. Результаты дериватографических исследований

Table 8. Results of derivatographic studies

Образец Samples	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$ $T_{\text{initial}}, ^\circ\text{C}$	$T_5, ^\circ\text{C}$	$T_{10}, ^\circ\text{C}$	$T_{50}, ^\circ\text{C}$	Кокс при 400°C, мас. % Coke at 400°C, wt %
PPC-1	150	200	236	305	29
PPC-2	140	207	248	300	34
PPC-3	190	249	289	330	44

Примечание: $T_{\text{нач}}$ — температура начала разрушения; T_5 — температура 5% потери массы; T_{10} — температура 10% потери массы; T_{50} — температура 50% потери массы.

Note: T_{initial} is the temperature of the beginning of destruction; T_5 is the temperature of 5% mass loss; T_{10} is the temperature of 10% mass loss; T_{50} is the temperature of 50% mass loss.

разложения материала (~140°C) по сравнению с PPC-1 (~145°C). Введение ароматического спейсера в структуру олигомера (PPC-3) повышает температуру начала разложения до ~190°C, что свидетельствует о повышении его термостойкости.

Отмечается, что термодеструкция полимеров PPC-1 и PPC-2 протекает по близким механизмам. Об этом свидетельствуют сходные по динамике процессы, протекающие на первых стадиях деструкции материалов, с инициированием процесса при температурах 140–150°C. Аналогичная стадия для образца PPC-3 начинается только при 160°C. При этом пик максимума распада наступает при 320°C, тогда как для образцов PPC-1 и PPC-2 это происходит в районе 260°C. Наблюдаемый факт свидетельствует об увеличении термостабильности полимера при введении в него спейсера ароматического строения.

Необходимо отметить, что термодеструкция полимера PPC-3 характеризуется одной ступенью, без формирования промежуточных полупродуктов, что, вероятно, происходит за счет более термостабильного ароматического спейсера. О большей термостойкости PPC-3 также свидетельствует количество коксового остатка, сформированного при температуре 400°C и составляющего 44% от начальной массы. Для образцов PPC-1 и PPC-2 этот показатель соответствует 29 и 34 мас. %.

Исследование процессов термического разложения PPC-1, PPC-2, PPC-3 при температурах до 800°C проводили по данным термогравиметрического анализа с использованием программы Reaxfire/gpyro, (2023)⁶ в рамках модели разложения с последующим выходом продуктов разложения в газовую фазу (испарение/сублимация). Схема модели разложения PPC и кинетические параметры

протекающих реакций макростадий представлены в табл. 9. В модели были рассмотрены четыре (для PPC-1 и PPC-2) и три (для PPC-3) последовательные реакции (макростадии) термического разложения псевдокомпонента (в табл. 9 они обозначены a-, b-, c-liquid) с образованием новых псевдокомпонентов без их идентификации. В данной модели под «liquid» может пониматься твердое состояние псевдокомпонента, который расходуется без образования жидкого слоя (сублимация). На рис. 10 показан характер основных пиков скоростей реакции второй и третьей стадий разложения PPC — острый пик и резкий фронт прекращения реакции.

Результаты моделирования удовлетворительно описывают экспериментальные данные, представленные на рис. 10. Скорость реакции представлена в виде:

$$\frac{da}{dt} = k \cdot (1 - a)^n,$$

(2)

где a — доля образовавшегося продукта; n — порядок реакции; константа скорости реакции k представлена в Арениусовском виде $k = A \cdot \exp(-E_a / RT)$ (A — предэкспонент, E_a — энергия активации реакции).

Когда показатель реакции дробный ($n = 0-1$), то из формулы (2) видно, что проходят реакции, слабо зависящие от концентрации. Примером является термическое разложение минералов [20]. При $n = 0$ происходит испарение, а при $n = 1$ — реакция с участием одного компонента. Когда $n > 1$, идут реакции с участием нескольких компонентов, что часто наблюдается при термическом разложении полимеров [21]. Кинетические параметры для первой стадии разложения PPC-1 и PPC-3, протекающие с низкой скоростью, не были определены. Первая

⁶ Обобщенная модель пиролиза горючих твердых веществ. URL: <https://github.com/reaxfire/gpyro>. Дата обращения 07.07.2024 г. [Generalized model of pyrolysis of combustible solids. URL: <https://github.com/reaxfire/gpyro>. Accessed July 07, 2024.]

Таблица 9. Схема модели разложения PPC-1, PPC-2, PPC-3 и кинетические параметры протекающих реакций макростадий**Table 9.** Scheme of the polymer degradation model of PPC-1, PPC-2, PPC-3 and kinetic parameters of the proceeding reactions of macrostages

Реакция Reaction	A , 1/c A , 1/s	E_a , кДж/моль E_a , kJ/mol	n	Комментарий Comment	Диапазон T , °C Range T , °C
PPC-1					
PPC-1 → a-liquid	—	—	—	Смена фазы Phase change	~140–300
a-liquid → 0.84 b-liquid + gaz	$6 \cdot 10^{12}$	156	0.32	Пиролиз и испарение Pyrolysis and evaporation	215–290
b-liquid → 0.29 c-liquid + gaz	$1 \cdot 10^{13}$	168	0.42	Пиролиз и испарение Pyrolysis and evaporation	240–325
c-liquid → 0.1 a-char + gaz	$1 \cdot 10^2$	75	1.1	Разложение Degradation	330–685
PPC-2					
PPC-2 → 0.98 a-liquid + gaz	$5 \cdot 10^6$	77.7	2.96	Смена фазы Phase change	120–300
a-liquid → 0.82 b-liquid + gaz	$1 \cdot 10^{13}$	155	0.3	Пиролиз и испарение Pyrolysis and evaporation	217–275
b-liquid → 0.23 c-liquid + gaz	$1 \cdot 10^{15}$	186	0.65	Пиролиз и испарение Pyrolysis and evaporation	250–315
c-liquid → 0.1 char + gaz	—	—	—	Разложение Degradation	~400–600
PPC-3					
PPC-3 → a-liquid	—	—	—	Смена фазы Phase change	~150–250
a-liquid → 0.44 a-char + gaz	$5 \cdot 10^8$	124	0.03	Испарение Evaporation	250–325
a-char → 0.1 b-char + gaz	$8.6 \cdot 10^4$	115	2.89	Разложение Degradation	430–700

стадия, согласно предложенной модели, связана с изменением фазы вещества и небольшим выходом газа (потерей массы). Можно предположить, что первая стадия связана с переходом полимера из твердого состояния в размягченное, при котором идет процесс поверхностной деструкции межглобулярной области. В случае PPC-1 и PPC-2 вторая и третья стадии характеризуются значительной потерей массы (60 мас. %). В рамках предложенной модели, вероятней всего, это связано с разложением полимера и образованием мономера (например, метилметакрилата), который выходит в газовую фазу без разложения (испарением), и частичным разложением спейсера. Такое предположение основано на низких значениях показателя степени реакции для PPC-1 и PPC-2 (0.32–0.65). В случае PPC-3 во второй стадии $n = 0.03$ очень близок к нулю, т.е. основным процессом потери массы является испарение.

Полученные кинетические данные могут быть использованы для создания модели горения исследованных образцов.

Определение горючести отвержденных фосфор(III)-содержащих полимеров

Кривые термического разложения PPC-1 и PPC-2 (рис. 10), показывающие выход горючих продуктов в газовую фазу и процесс распространения пламени, близки друг к другу и не должны влиять на значения кислородного индекса (КИ). Однако при примерно одинаковом содержании фосфора содержание хлора в PPC-1, который является галогеном и выполняет роль антипирена, значительно больше (в 1.45 раза), чем в PPC-2, что для PPC-2 уменьшает КИ с 28 до 24 единиц. Количество фосфора и хлора в полимерах PPC-2 и PPC-3 очень близко, однако КИ PPC-3 на 3 единицы больше, чем КИ PPC-2, что можно

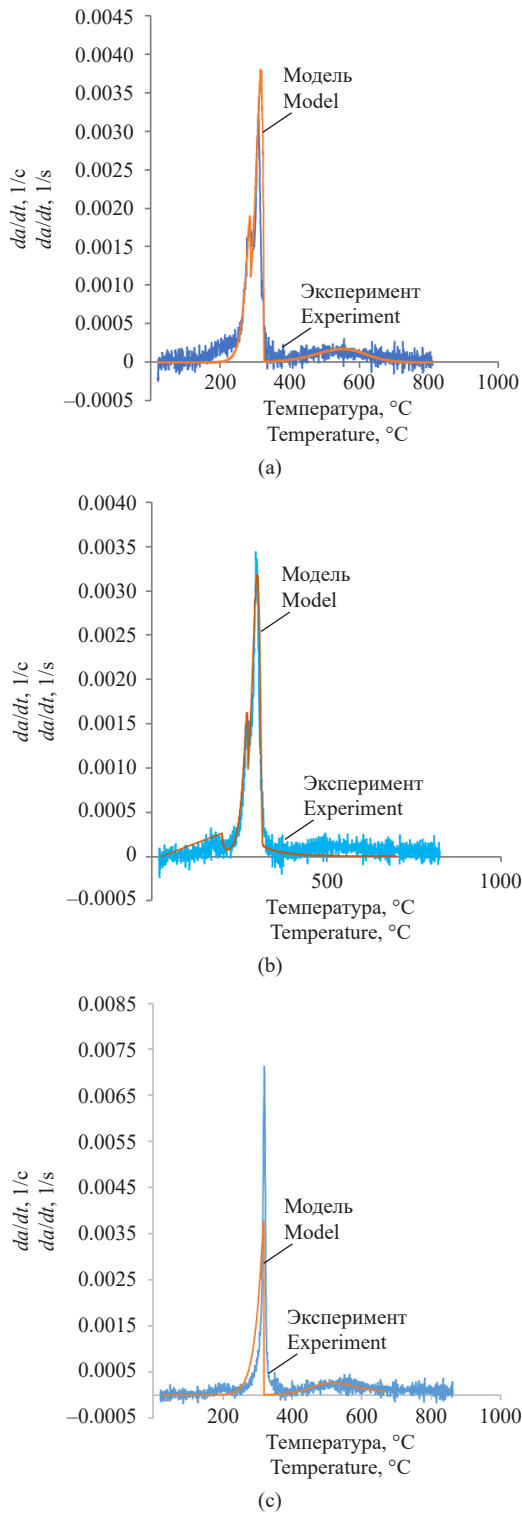


Рис. 10. Сравнение данных эксперимента и моделирования скорости термического разложения:
(а) PPC-1; (б) PPC-2; (с) PPC-3

Fig. 10. Comparison of experimental data and simulation of thermal degradation kinetics:
(a) PPC-1; (b) PPC-2; (c) PPC-3

объяснить более высокой термостабильностью ароматического спейсера в PPC-3 (температура максимума разложения PPC-3 на 20°C выше, чем у PPC-2) и меньшим количеством выделяющихся газов (остаток газов больше при 400°C).

Горючесть сшитых полимеров оценивали методом определения КИ (ГОСТ 21793-76⁷). Результаты представлены в табл. 10.

Таблица 10. Результаты исследований горючести фотоотвержденных полимеров

Table 10. Results of flammability studies of photocured polymers

Компоненты системы System components		Мас. % Wt %		КИ, % Limiting oxygen index, %
		P	Cl	
PPC-1	ВАРО (0.5%)	5.5	18.7	28.0
PPC-2	ВАРО (0.5%)	5.7	12.9	24.0
PPC-3	ВАРО (0.5%)	5.2	11.8	27.0

Из представленных данных видно, что максимальным значением КИ обладает полимер без спейсера. Образцы со спейсерами имеют незначительно меньшие значения КИ.

Таким образом, установлено, что введение спейсера в структуру олигомера оказывает значительное влияние на протекание термодеструкции отвержденных полимеров. Введение в структуру олигомера ароматического спейсера значительно повышает термостойкость полимеров. Наличие алифатического спейсера в структуре олигомера снижает температуру начала разложения материала, но приводит к увеличению коксового остатка в конечном итоге по сравнению с полимером PPC-1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ДМА установлено, что введение алифатического спейсера сопровождается снижением температуры стеклования полимеров с -5 до -20°C, введение ароматического спейсера увеличивает температуру стеклования полимера до 35°C. Алифатический спейсер снижает температуру перехода в вязко-эластическое состояние на 67°C, а ароматический — на 13°C. Ударная вязкость образцов со спейсерами

⁷ ГОСТ 21793-76. Государственный стандарт Союза ССР. Пластмассы. Метод определения кислородного индекса (с изменениями № 1, 2). М.: Издательство стандартов, 1976 г. [GOST 21796-76. State Standard of the USSR. Plastics. Method for determination of the Oxygen Index. Moscow: Izdatelstvo standartov; 1976 (in Russ.).]

в структуре в 2.5–3 раза выше ударной вязкости образца сравнения без спейсера. Наиболее сбалансированными свойствами, определенными по диаграммам Коула–Коула, обладают полимеры с алифатическим спейсером.

Дериватографическими исследованиями установлено, что алифатический спейсер в структуре РРС повышает температуру потери 5% массы на 7°C, а ароматический — на 49°C, увеличивая коксовый остаток с 29 до 34 и 44 мас. % соответственно. КИ полимеров, содержащих ароматический спейсер, равен 27, а алифатический — 24.

Таким образом, установлено, что введение спейсеров в структуру фосфорсодержащих полимеризационноспособных олигомеров обеспечивает возможность получения полимеров с пониженной горючестью, обладающих повышенными вязко-эластическими характеристиками, обеспечивающими высокое сопротивление ударным нагрузкам.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-29-00161) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Волгоградского государственного технического университета.

Acknowledgments

The work was financially supported by the Russian Science Foundation (project No. 25-29-00161) using the equipment of the Center for Collective Use at the Volgograd State Technical University.

Вклад авторов

Б.А. Буравов — обработка экспериментальных данных, написание текста статьи.

А. Аль-Хамзави — консультация по вопросам проведения экспериментов.

Р.Б. Гаджиев — анализ литературы, формализация списка литературы.

С.А. Орлова — анализ литературы, формализация списка литературы.

Л.Ю. Донецкова — выполнение эксперимента, анализ, обработка данных.

С.М. Соломахин — выполнение эксперимента, анализ, обработка данных.

С.В. Борисов — обработка экспериментальных данных, написание текста статьи.

О.С. Фоменко — профессиональный перевод научных терминов и формулировок.

С.А. Трубачев — выполнение эксперимента, анализ, обработка данных.

А.А. Палецкий — выполнение эксперимента, анализ, обработка данных.

А.Г. Шмаков — выполнение эксперимента, анализ, обработка данных.

О.И. Тужиков — консультация по вопросам химии фосфорсодержащих соединений, а также планирования, методологии и реализации исследования.

О.О. Тужиков — идея исследования, консультация по вопросам проведения экспериментов, написание текста статьи.

Authors' contributions

B.A. Buravov — experimental data processing, writing the text of the article.

A. Al-Hamzawi — consultation on experimental procedures.

R.B. Gadzhiev — literature analysis, formalization of the reference list.

S.A. Orlova — literature analysis, formalization of the reference list.

L.Yu. Donetskova — experiment execution, data analysis, data processing.

S.M. Solomakhin — experiment execution, data analysis, data processing.

S.V. Borisov — consultation on rheological properties of binders.

O.S. Fomenko — translation of the abstract into English.

S.A. Trubachev — experiment execution, data analysis, data processing.

A.A. Paletsky — experiment execution, data analysis, data processing.

A.G. Shmakov — experiment execution, data analysis, data processing.

O.I. Tuzhikov — consultation on chemistry of phosphorus-containing compounds, as well as planning, methodology, and implementation of research.

O.O. Tuzhikov — research idea, consultation on experimental procedures, writing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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: РПК «Политехник»; 2005, 214 с.

REFERENCES

1. Tuzhikov O.I., Khokhlova T.V., Bondarenko S.N., Zotov S.B., Tuzhikov O.O., Rakhmangulova N.I. *Ehlastomery i plastiki s ponizhennoi goryuchest'yu (Elastomers and Plastics with Reduced Flammability)*. Volgograd: Politekhnik; 2005, 214 p. (In Russ.).

2. Тузиков О.И., Хохлова Т.В., Бондаренко С.Н., Дхайбе М., Орлова С.А. Модификация эпоксидиановых смол фосфорсодержащими метакрилатами для получения компаундов типа взаимопроникающих полимерных сеток. *Журн. прикладной химии*. 2009;82(11):1887–1893. <https://www.elibrary.ru/tagrwwk>
3. Бахтина Г.Д., Кочнов А.Б., Новаков И.А. Влияние состава сополимеров ненасыщенных олигомеров с фосфорхлорсодержащим метакрилатом на их свойства. *Известия ВолГТУ*. 2016;4(183):84–87. <https://www.elibrary.ru/vxlfez>
4. Бахтина Г.Д., Кочнов А.Б., Борисов С.В., Новаков И.А. Свойства сополимеров метилметакрилата с фосфорхлор- и кремнийсодержащими метакрилатами. *Пластические массы*. 2018; (9-10):3–6. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2018-9-10-3-6>
5. Буравов Б.А., Аль-Хамзави А., Бочкарев Е.С., Гричишкина Н.Х., Борисов С.В., Сидоренко Н.В., Тузиков О.И., Тузиков О.О. Синтез новых фотоотверждаемых фосфорсодержащих олигоэфирметакрилатов со спейсером в структуре. *Fine Chem. Technol.* 2022;17(5):410–426. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-5-410-426>
6. Тузиков О.И., Тузиков О.О., Буравов Б.А., Бочкарев Е.С., Хохлова Т.В., Сидоренко Н.В. Применение олигоэфиракрилата (((1-(4-(2-(4-(3-(4-(2-(4-(2-(((1-(аллилокси)-3-галогенпропан-2-ил)окси)((1-галоген-3-метакрилоилокси)пропан-2-ил)окси)фосфин)окси)-3-галогенпропокси)фенил)пропан-2-ил)фенокси)-2-гидроксипропокси)фенил)пропан-2-ил)фенокси)-3-галогенпропан-2-ил)окси)-фосфиндил)бис(окси))бис(3-галогенпропан-2,1-дил)бис(2-метилакрилат) в качестве мономера для получения термо- и теплостойких полимеров с пониженной горючестью: пат. 2712119 РФ. Заявка № 2019126210; заявл. 20.08.2019; опубл. 24.01.2020. Бюл. № 3.
7. Venkatesgowda T., Manjunatha L.H., Anilkumar P.R. Dynamic mechanical behavior of natural fibers reinforced polymer matrix composites—A review. *Materials Today: Proceedings*. 2022; 54(Part 2):395–401. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.465>
8. Dias E., Chalse H., Mutha S., et al. Review on synthetic/natural fibers polymer composite filled with nanoclay and their mechanical performance. *Materials Today: Proceedings*. 2023;77(Part 3): 916–925. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.059>
9. Boyd R.H., Smith G.D. *Polymer Dynamics and Relaxation*. Cambridge University Press; 2010, 266 p. ISBN 978-0521152914
10. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. *Химическое строение и физические свойства полимеров*. М.: Химия; 1983, 248 с.
11. Jeyaraman J., Jesuretnam B.R., Ramar K. Effect of stacking sequence on dynamic mechanical properties of Indian almond – Kenaf fiber reinforced hybrid composites. *J. Nat. Fibers*. 2022;19(12):4381–4392. <https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1858219>
12. Huang J., Zhou J., Liu M. Interphase in polymer nanocomposites. *JACS Au*. 2022;2(2):280–291. <https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00430>
13. Van Krevelen D.W., te Nijenhuis K. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure: their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*: 4th edition. Elsevier; 2009, 1764 p.
14. Shao Z.-B., Zhang M.-X., Li Y., et al. A novel multi-functional polymeric curing agent: Synthesis, characterization, and its epoxy resin with simultaneous excellent flame retardance and transparency. *Chem. Eng. J.* 2018;345:471–482. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.142>
15. Luo Q., Sun Y., Biao Y., et al. Synthesis of a novel DPPA-containing benzoxazine to flame-retard epoxy resin with maintained thermal properties. *Polymer. Adv. Technol.* 2019;30(8):1989–1995. <https://doi.org/10.1002/pat.4631>
2. Tuzhikov O.I., Khokhlova T.V., Bondarenko S.N., et al. Modification of epoxy-4,4'-isopropylidenediphenol resins with phosphorylated methacrylates for preparing compounds of the interpenetrating polymer network type. *Russ. J. Appl. Chem.* 2009;82(11):2034–2040. <https://doi.org/10.1134/S107042720911024X> [Original Russian Text: Tuzhikov O.I., Khokhlova T.V., Bondarenko S.N., Dkhaibe M., Orlova S.A. Modification of epoxy-4,4'-isopropylidenediphenol resins with phosphorylated methacrylates for preparing compounds of the interpenetrating polymer network type. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2009;82(11):1887–1893 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/tagrwwk>]
3. Bakhtina G.D., Kochnov A.B., Novakov I.A. Composition effect of copolymers unsaturated oligomers with phosphorus- and chlorine-containing methacrylate on their properties. *Izvestiya VolGGTU = Izvestia VSTU*. 2016;4(183):84–87 (in Russ.). <https://www.elibrary.ru/vxlfez>
4. Bakhtina G.D., Kochnov A.B., Borisov S.V., Novakov I.A. Properties of methyl methacrylate copolymers with phosphorus-chlorine and silicon-containing methacrylates. *Plasticheskie Massy*. 2018;(9-10):3–6 (in Russ.). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2018-9-10-3-6>
5. Buravov B.A., Al-Khamzawi A., Bochkarev E.S., Grichishkina N.Kh., Borisov S.V., Sidorenko N.V., Tuzhikov O.I., Tuzhikov O.O. Synthesis of new photo-cured phosphorus-containing oligoestermethacrylates with a spacer in the structure. *Fine Chem. Technol.* 2022;17(5):410–426. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-5-410-426>
6. Tuzhikov O.I., Tuzhikov O.O., Buravov B.A., Bochkaryov E.S., Khokhlova T.V., Sidorenko N.V. Use of oligoether acrylate of (((1-(4-(2-(4-(3-(4-(2-(4-(2-(((1-(аллилокси)-3-halogenopropan-2-yl)oxy)((1-halogen-3-(methacryloyloxy)propan-2-yl)oxy)phosphin)oxy)-3-halogenpropoxy)phenyl)propan-2-yl)phenoxy)-2-hydroxypropoxy)phenyl)propan-2-yl)phenoxy)-3-halogenopropan-2-yl)oxy)phosphin diyl)bis(oxy))-bis(3-halogenopropane-2,1-diyl)bis(2-methylacrylate) as a monomer for producing thermo- and heat-resistant polymers with low inflammability: RF Pat. 2712119. Publ. 24.01.2020.
7. Venkatesgowda T., Manjunatha L.H., Anilkumar P.R. Dynamic mechanical behavior of natural fibers reinforced polymer matrix composites—A review. *Materials Today: Proceedings*. 2022; 54(Part 2):395–401. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.465>
8. Dias E., Chalse H., Mutha S., et al. Review on synthetic/natural fibers polymer composite filled with nanoclay and their mechanical performance. *Materials Today: Proceedings*. 2023;77(Part 3):916–925. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.059>
9. Boyd R.H., Smith G.D. *Polymer Dynamics and Relaxation*. Cambridge University Press; 2010, 266 p. ISBN 978-0521152914
10. Askadskii A.A., Matveev Yu.I. *Химическое строение и физические свойства полимеров (Chemical Structure and Physical Properties of Polymers)*. Moscow: Khimiya; 1983, 248 p. (in Russ.).
11. Jeyaraman J., Jesuretnam B.R., Ramar K. Effect of stacking sequence on dynamic mechanical properties of Indian almond – Kenaf fiber reinforced hybrid composites. *J. Nat. Fibers*. 2022;19(12):4381–4392. <https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1858219>
12. Huang J., Zhou J., Liu M. Interphase in polymer nanocomposites. *JACS Au*. 2022;2(2):280–291. <https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00430>
13. Van Krevelen D.W., te Nijenhuis K. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure: their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*: 4th edition. Elsevier; 2009, 1764 p.

16. Ben Abdallah A., Kallel A., Hassine T., *et al.* Modeling of viscoelastic behavior of a shape memory polymer blend. *J. Appl. Polymer Sci.* 2022;139(13):51859. <https://doi.org/10.1002/app.51859>
17. Singh J.K., Rout A.K. Thermal stability and dynamic mechanical analysis of nano-biofillers blended hybrid composites reinforced by cellulosic *Borassus flabellifer* L. fiber. *Int. J. Polymer Anal. Character.* 2023;28(6):552–563. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2023.2251792>
18. Jayakumar A., Jacob J., Parameswaranpillai J., Hameed N., Krishnasamy S. *Polymer Crystallization: Methods, Characterization, and Applications*. Wiley; 2023, 384 p. ISBN 978-3527350810
19. Moad G., Solomon D.H. *The Chemistry of Radical Polymerization*. Elsevier; 2005, 666 p. ISBN 978-0080442860
20. Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature.* 1964;201:68–69. <https://doi.org/10.1038/201068a0>
21. Korobeinichev O.P., Paletsky A.A., Gonchikzhapov M.B., Glaznev R.K., Gerasimov I.E., Naganovsky Y.K., *et al.* Kinetics of thermal decomposition of PMMA at different heating rates and in a wide temperature range. *Thermochim. Acta.* 2019;671:17–25. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.10.019>
14. Shao Z.-B., Zhang M.-X., Li Y., *et al.* A novel multi-functional polymeric curing agent: Synthesis, characterization, and its epoxy resin with simultaneous excellent flame retardance and transparency. *Chem. Eng. J.* 2018;345:471–482. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.142>
15. Luo Q., Sun Y., Biao Y., *et al.* Synthesis of a novel DPPA-containing benzoxazine to flame-retard epoxy resin with maintained thermal properties. *Polymer. Adv. Technol.* 2019;30(8):1989–1995. <https://doi.org/10.1002/pat.4631>
16. Ben Abdallah A., Kallel A., Hassine T., *et al.* Modeling of viscoelastic behavior of a shape memory polymer blend. *J. Appl. Polymer Sci.* 2022;139(13):51859. <https://doi.org/10.1002/app.51859>
17. Singh J.K., Rout A.K. Thermal stability and dynamic mechanical analysis of nano-biofillers blended hybrid composites reinforced by cellulosic *Borassus flabellifer* L. fiber. *Int. J. Polymer Anal. Character.* 2023;28(6):552–563. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2023.2251792>
18. Jayakumar A., Jacob J., Parameswaranpillai J., Hameed N., Krishnasamy S. *Polymer Crystallization: Methods, Characterization, and Applications*. Wiley; 2023, 384 p. ISBN 978-3527350810
19. Moad G., Solomon D.H. *The Chemistry of Radical Polymerization*. Elsevier; 2005, 666 p. ISBN 978-0080442860
20. Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature.* 1964;201:68–69. <https://doi.org/10.1038/201068a0>
21. Korobeinichev O.P., Paletsky A.A., Gonchikzhapov M.B., Glaznev R.K., Gerasimov I.E., Naganovsky Y.K., *et al.* Kinetics of thermal decomposition of PMMA at different heating rates and in a wide temperature range. *Thermochim. Acta.* 2019;671:17–25. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.10.019>

Об авторах

Буравов Борис Андреевич, к.х.н., доцент, кафедра общей и неорганической химии; старший научный сотрудник, лаборатория полимерных, композитных и гибридных функциональных материалов, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: buravov@ya.ru. Scopus Author ID 57972246000, ResearcherID AАН-5810-2021, SPIN-код РИНЦ 6730-5763, <https://orcid.org/0000-0001-9039-571X>

Аль-Хамзави Али, преподаватель, кафедра химической технологии, технический факультет, Университет Аль-Кадисия (58002, Ирак, г. Эд-Дивания, район Аль-Джамаа, Сунния). E-mail: ali.alhamzawi80@gmail.com. Scopus Author ID 52902445200, ResearcherID M-2885-2017, SPIN-код РИНЦ 2551-0018, <https://orcid.org/0000-0003-4491-494X>

Гаджиев Рашид Бахман-оглы, старший преподаватель, кафедра общей и неорганической химии, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: rbgadgiev@mail.ru. SPIN-код РИНЦ 3100-9652, <https://orcid.org/0000-0003-2658-7682>

Орлова Светлана Авасхановна, к.т.н., доцент кафедры общей и неорганической химии, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: osa5538@yandex.ru. ResearcherID МСУ-1139-2025, SPIN-код РИНЦ 1410-0323, <https://orcid.org/0009-0008-3078-1115>

Донецкова Любовь Юрьевна, аспирант, ассистент, кафедра общей и неорганической химии, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: lovedonetskova@mail.ru. Scopus Author ID 58849621700, ResearcherID KII-1406-2024, SPIN-код РИНЦ 8843-1727, <https://orcid.org/0009-0008-8085-5071>

Соломахин Семён Михайлович, аспирант, инженер, кафедра общей и неорганической химии, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: solomakhin-sim@mail.ru. Scopus Author ID 59412397400, ResearcherID AFG-4109-2022, SPIN-код РИНЦ 3085-4660, <https://orcid.org/0009-0007-5040-3683>

Борисов Сергей Владимирович, к.т.н., доцент, кафедра химии и технологии переработки эластомеров; старший научный сотрудник, лаборатория полимерных, композитных и гибридных функциональных материалов, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: borisov.volgograd@yandex.ru. Scopus Author ID 57193435253, ResearcherID AAF-1221-2021, SPIN-код РИНЦ 4774-4238, <https://orcid.org/0000-0003-4400-0822>

Фоменко Ольга Сергеевна, к.ф.н., доцент кафедры иностранных языков, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: folgase@gmail.com. SPIN-код РИНЦ 1083-3264, <https://orcid.org/0009-0009-1633-0518>

Трубачев Станислав Альбертович, к.ф.-м.н., старший преподаватель, кафедра общей физики, физический факультет, ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ) (630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1); научный сотрудник, лаборатория кинетики процессов горения, ФГБН «Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук» (630090, Россия, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3). E-mail: trubachev@kinetics.nsc.ru. Scopus Author ID 57198490232, ResearcherID T-3224-2019, SPIN-код РИНЦ 8567-1930, <https://orcid.org/0000-0001-7923-8318>

Палецкий Александр Анатольевич, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, лаборатория кинетики процессов горения, ФГБУН «Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук» (630090, Россия, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3). E-mail: paletsky@kinetics.nsc.ru. Scopus Author ID 6602774865, ResearcherID B-1171-2014, SPIN-код РИНЦ 3047-5032, <https://orcid.org/0000-0003-2715-8484>

Шмаков Андрей Геннадьевич, д.х.н., старший преподаватель, кафедра химической и биологической физики, физический факультет, ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ) (630090, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1); заведующий лабораторией кинетики процессов горения, ФГБУН «Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук» (630090, Россия, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3). E-mail: shmakov@kinetics.nsc.ru. Scopus Author ID 7006640724, ResearcherID A-9996-2014, SPIN-код РИНЦ 5968-6120, <https://orcid.org/0000-0001-6810-7638>

Тужиков Олег Иванович, д.х.н., профессор, кафедра технологии высокомолекулярных и волокнистых материалов, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: tuzhikov_oi@vstu.ru. Scopus Author ID 6507272270, SPIN-код РИНЦ 7255-0330, <https://orcid.org/0000-0003-1893-2861>

Тужиков Олег Олегович, д.т.н., доцент, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: tuzhikovoleg@mail.ru. Scopus Author ID 12645529200, SPIN-код РИНЦ 8142-5915, <https://orcid.org/0000-0001-6316-8896>

About the Authors

Boris A. Buravov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of General and Inorganic Chemistry; Senior Researcher, Laboratory of Polymer, Composite and Hybrid Functional Materials, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: byravov@ya.ru. Scopus Author ID 57972246000, ResearcherID AAH-5810-2021, RSCI SPIN-code 6730-5763, <https://orcid.org/0000-0001-9039-571X>

Ali Al-Hamzawi, Lecturer, Department of Chemical Technology, Technical Faculty, Al-Qadisiyah University (Al-Qadisiyah, Al-Diwaniyah, 58002, Iraq). E-mail: ali.alhamzawi80@gmail.com. Scopus Author ID 52902445200, ResearcherID M-2885-2017, RSCI SPIN-code 2551-0018, <https://orcid.org/0000-0003-4491-494X>

Rashid B. Gadzhiev, Senior lecturer, Department of General and Inorganic Chemistry, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: rbgadzhiev@mail.ru. RSCI SPIN-code 3100-9652, <https://orcid.org/0000-0003-2658-7682>

Svetlana A. Orlova, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: osa5538@yandex.ru. ResearcherID MCY-1139-2025, RSCI SPIN-code 1410-0323, <https://orcid.org/0009-0008-3078-1115>

Lyubov Yu. Donetskova, Postgraduate Student, Assistant, Department of General and Inorganic Chemistry, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: lovedonetskova@mail.ru. Scopus Author ID 58849621700, ResearcherID KII-1406-2024, RSCI SPIN-code 8843-1727, <https://orcid.org/0009-0008-8085-5071>

Semyon M. Solomakhin, Postgraduate Student, Engineer, Department of General and Inorganic Chemistry, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: solomakhin-sim@mail.ru. Scopus Author ID 59412397400, ResearcherID AFG-4109-2022, RSCI SPIN-code 3085-4660, <https://orcid.org/0009-0007-5040-3683>

Sergey V. Borisov, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Chemistry and Processing Technology of Elastomers; Senior Researcher, Laboratory of Polymer, Composite and Hybrid Functional Materials, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: borisov.volgograd@yandex.ru. Scopus Author ID 57193435253, ResearcherID AAF-1221-2021, RSCI SPIN-code 4774-4238, <https://orcid.org/0000-0003-4400-0822>

Olga S. Fomenko, Cand. Sci. (Philol.), Associate Professor, Department of Foreign Languages, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: folgase@gmail.com. RSCI SPIN-code 1083-3264, <https://orcid.org/0009-0009-1633-0518>

Stanislav A. Trubachev, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Department of General Physics, Faculty of Physics, Novosibirsk State University (1, Pirogova ul., Novosibirsk, 630090, Russia); Senior Researcher, Laboratory of Kinetics and Combustion, Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (3, Institutskaya ul., Novosibirsk, 630090, Russia). E-mail: trubachev@kinetics.nsc.ru. Scopus Author ID 57198490232, ResearcherID T-3224-2019, RSCI SPIN-code 8567-1930, <https://orcid.org/0000-0001-7923-8318>

Aleksander A. Paletsky, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Laboratory of Kinetics and Combustion, Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (3, Institutskaya ul., Novosibirsk, 630090, Russia). E-mail: paletsky@kinetics.nsc.ru. Scopus Author ID 6602774865, ResearcherID B-1171-2014, RSCI SPIN-code 3047-5032, <https://orcid.org/0000-0003-2715-8484>

Andrey G. Shmakov, Dr. Sci. (Chem.), Assistant Professor, Department of Chemical and Biological Physics, Faculty of Physics, Novosibirsk State University (1, Pirogova ul., Novosibirsk, 630090, Russia); Head of the Laboratory of Kinetics and Combustion, Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (3, Institutskaya ul., Novosibirsk, 630090, Russia). E-mail: shmakov@kinetics.nsc.ru. Scopus Author ID 7006640724, ResearcherID A-9996-2014, RSCI SPIN-code 5968-6120, <https://orcid.org/0000-0001-6810-7638>

Oleg I. Tuzhikov, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Technology of Macromolecular and Fibrous Materials, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: tuzhikov_oi@vstu.ru. Scopus Author ID 6507272270, RSCI SPIN-code 7255-0330, <https://orcid.org/0000-0003-1893-2861>

Oleg O. Tuzhikov, Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Department of General and Inorganic Chemistry, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: tuzhikovoleg@mail.ru. Scopus Author ID 12645529200, RSCI SPIN-code 8142-5915, <https://orcid.org/0000-0001-6316-8896>