ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 678.019.31; 620.197.7; 614.841
DOI: 10.35211/1990-5297-2020-12-247-7-24

Б. А. Буравов, Е. С. Бочкарев, А. Аль-Хамзави, О. О. Тужиков, О. И. Тужиков

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В РАЗРАБОТКЕ АНТИПИРЕНОВ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ. СОСТАВ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: byravov@ya.ru

В обзоре представлен анализ современных исследований синтеза и применения антипиренов различной природы. Приведенные литературные данные показывают, что ограничительные требования международных и российских законодательных актов, сдерживают применение галогенсодержащих антипиренов, что определило направление развития исследований в сторону органических соединений фосфора и азота. Применение галогенсодержащих антипиренов стало возможным при их совместном использовании с неорганическими наполнителями, способными связывать образующиеся при горении и пиролизе токсичные низкомолекулярные продукты.

Ключевые слова: антипирены, синтез, олигомеры, полимерные композиции, огнестойкость, синергизм, кислородный индекс.

Введение

Одним из способов снижения горючести полимерных материалов является введение антипиренов различной природы, использование которых не должно влиять на базовые свойства полимерной композиции, переводя ее в класс малогорючих или негорючих.

На рис. 1 представлена динамика мировой

публикационной активности по современным исследованиям в области разработки и применения антипиренирующих соединений.

В качестве ингибиторов горения в современной литературе рассматриваются как неорганические (оксиды и гидроксиды металлов, силикаты), так и органические (графит, графен и графеновые нанопластины) наполнители.

Рис. 1. Мировая публикационная активность результатов разработок антипиренов

На рис. 2 [1] представлены современные направления исследований по разработке соединений, способных в той или иной степени снизить горючесть полимерных материалов на основе эпоксидов.

Рис. 2. Современные тенденции в развитии химии негорючих материалов

Ингибиторы горения, содержащие атомы галогенов и фосфора, обладают рядом преимуществ. Отмечено также, что значительное увеличение огнестойкости полимерных композиций с галогенсодержащими соединениями происходит за счет сочетания с неорганическими наполнителями. В связи с этим во многих работах рассматриваются вопросы их совместного применения с соединениями неорганической природы.

Галоген и фосфорсодержащие антипирены

К одним из самых разнообразных классов антипиренов относятся галогенсодержащие антипирены [2–7]. Их эффективность определяется тем, что при пиролизе происходит выделение галогена в форме радикала в том же температурном диапазоне, что и разложение полимеров. Теоретически в качестве галогенсодержащих антипиренов можно использовать четыре вида соединений, содержащих соответственно фтор, хлор, бром или йод. Фторсодержащие органические соединения обычно термически более стабильны и не выделяют радикалы фтора или фтористый водород из-за термодинамической стабильности связи фтор-углерод.

Известно, что антипиряющее действие галогенсодержащих антипиренов проявляется в газовой фазе [3, 8]. Разложение антипирена начинается с отрыва радикала галогена. Этот

радикал взаимодействует с атомом водорода огнестойкой добавки или полимера с образованием галогенводорода, не допуская возгорания газовой смеси в присутствии кислорода.

Спектроскопическими методами доказано, что введение в пламя галогенсодержащих ингибиторов приводит к снижению концентрации радикалов $\text{H}^\bullet$, $\text{OH}^\bullet$ и $\text{HCO}^\bullet$, при одновременном увеличении содержания дирадикалов $\text{C}_2^\bullet$ и сажи. По мере увеличения количества ингибитора температура пламени уменьшается. Небольшие добавки ингибиторов (порядка нескольких мол %) могут снизить скорость распространения пламени в 10 раз и оказать заметное влияние на пределы воспламенения [2].

Отмечено ускорение образования сажи в пламени в присутствии галогенсодержащих антипиренов. Предложен механизм действия хлор-, бром- и йодсодержащих ингибиторов. Их присутствие в пламени увеличивает образование сажи, на поверхности которой может происходить абсорбция молекулярного кислорода, что сопровождается снижением концентрации кислорода в пламени и замедлением процессов горения [3].

В последние десятилетия значительное внимание уделялось улучшению термических и огнезащитных свойств отверждаемых полимеров (эпоксидные смолы и (мет)акрилаты) с использованием соединений, не содержащих галоген, и постепенной замене галогенсодержащих на фосфор-азотсодержащие антипирены с целью уменьшения коррозии несущих конструкций, количества дыма и токсичных газов [9]. Значительное внимание уделяется экологическим проблемам, что приводит к постепенному отказу от использования галогенсодержащих антипиренов. В 2003 г. Европейским союзом были введены директивы об утилизации амортизированного электрического и электронного оборудования (WEEE) и директива по ограничению использования опасных веществ (RoHS) [10, 11].

С этого момента исследования в области безгалогеновых антипиренов приобретает главенствующее направление, в котором основную роль играют фосфор и его соединения, вклад которых в долю антипиренов чрезвычайно высок. Получаемые материалы носят универсальный характер, в том числе благодаря возможности фосфора исходно находиться в разных степенях окисления, определяя направления синтеза соединений различного строения: фосфиноксиды, фосфины, фосфониевые соединения, фосфонаты, фосфаты. Наряду с примене-

нием неорганических соединений фосфора, в химии полимеров проявляется интерес и к фосфорорганическим соединениям.

Красный фосфор является наиболее концентрированным источником фосфора для придания огнестойкости. Он эффективен для некоторых термопластичных сложных полиэфиров или полиамида, где характеристики самозатухания составляют V-0 при испытаниях по стандарту UL-94 и могут быть достигнуты при концентрациях менее 10 мас.%. Несмотря на кажущуюся химическую простоту этой добавки, механизм ее действия до конца не изучен [2, 12]. Также следует отметить тот факт, что такие композиты будут гидролитически неустойчивы во влажной атмосфере, что вызовет ухудшение физико-механических свойств материала. Дополнительно отмечено, что при этом выделяется фосфин и образуются различные фосфаты [13]. Однако исследования в этой области активно ведутся преимущественно китайскими коллегами, о чем свидетельствует публикационная активность за последние 10 лет (рис. 3).

Рис. 3. Публикационная активность 2008–2018 гг. по станам мира по запросу «Красный фосфор-антипирен»

Красный фосфор имеет относительно слабые огнезащитные свойства в углеводородных полимерах (полиолефинах или полистироле). Считается, что в этих полимерах красный фосфор деполимеризуется в белый фосфор P₄, обеспечивая антипирлирующее действие в газовой фазе [2].

Более эффективными антипиренами являются соединения фосфора различной природы, в том числе химически связанные с защищаемым полимером.

Фосфорсодержащие огнезащитные соединения могут быть введены в полимерные цепи путем (со)полимеризации, гомополимеризации, модификации поверхности, путем смешения.

Эти соединения в основном проявляют свою огнезащитную функцию в конденсированной фазе благодаря увеличению количества коксового остатка. На поверхности полимера образуется вспененный стеклообразный слой полифосфорной кислоты с низкой теплопроводностью, который снижает количество тепла, проходящего в объем полимера. Химические превращения соединений, содержащих фосфор, и их участие во всех стадиях процесса горения полимера не полностью изучены, однако литературные данные подтверждают их перспективность. Фосфорсодержащие антипирены могут проявлять синергические эффекты при наличии других антипиренов [14–16].

В работе [17] авторы получили фосфорсодержащий силикат золь-гель методом. Процесс вели в растворе поливинилового спирта при последовательном добавлении силиката натрия, фенола, соляной кислоты и одного из трех соединений фосфора (гидрофосфат натрия, гипофосфористая и ортофосфорная кислоты). Количество реагентов рассчитывали таким образом, чтобы соотношение Si:P = 1. Синтез проводили по схеме:

Применение полученных соединений в составах полимерных композиций при огневых испытаниях приводит к формированию на поверхности образца вспененного кокса, имеющего ячеистую структуру, защищая материал от теплового воздействия и дальнейшего распространения пламени.

В работе [18] авторы синтезировали олигомер трисиланол-фенил-полиэдрический силсесквиоксан, который добавляли в алифатическую эпоксидную смолу в соотношении 1:1. Получены хорошие результаты по снижению горючести. Однако представленный синтез оказался достаточно сложным для промышленной реализации.

В работе [19] представлены результаты синтеза нового фосфор-кремний-азотсодержащего антипирена на основе трифенилфосфина с выходом до 88 %, содержащих пентавалентный фосфор. Синтез проводили в среде растворителя (тетрагидрофуран) путем смешения реа-

гентов и выдерживания в течение 5–6 ч при постоянном перемешивании. Окончание реакции определяли методом тонкослойной хроматографии, после чего реакционную массу упари-

вали до удаления растворителя. Полученное вещество по представленной схеме ниже, промывали диэтиловым эфиром и дистиллированной водой, после чего перекристаллизовывали.

Применение полученного антипирена способствовало образованию кокса в процессе термического разложения эпоксидных термоактивных материалов. Кислородный индекс эпоксидной композиции, содержащий синтезированный продукт, увеличивался с увеличением количества вводимого антипирена. Перевод материала в категорию негорючих (UL 94, V-0 FR) был достигнут при содержании антипирена 20 мас. %.

В работах [20, 21] представлен материал по синтезу фосфорсодержащей добавки полимеламин-тетраметилфосфонийсульфат. Синтез вели в смеси реагентов. Реакционную смесь постепенно нагревали до 90 °С и выдерживали в течение 0,5 ч. Реакционную смесь охлаждали, фильтровали и выпавший осадок трижды промывали водой, и сушили 2 ч при 105 °С. Выход составил до 96,7 %. Схема реакции представлена ниже:

Полученное вещество использовали в качестве антипирена для эпоксидных смол, при содержании 11–12 мас. % кислородный индекс материала составил 31,3–32,5, показано образование плотного кокса, что препятствовало выделению горючих газов и дыма.

В работе [22] показана возможность гомополимеризации фосфорсодержащего диглицидового соединения с получением труднотопящего полимера.

10-(2',5'-бис(глицидилокси)фенил)-9,10-дигидро-9-окса-10-фосафенантрен-10-оксид был синтезирован в несколько стадий. На первой стадии реагировали 9,10-дигидро-9-окса-10-фосафенантрен-10-оксид и бензохинон, а затем к полученному продукту добавляли эпихлоргидрин с бензилтриметиламмоний хлоридом в качестве катализатора. Выход продукта составлял 75–80 %.

Отвержденные материалы на основе синтезированных соединений обладали низкой усадкой. Показано повышение термической стабильности материалов при введении фосфора, который способствует коксообразованию.

В работе [23] представлен синтез безгалогенного антипирена в присутствии тетрабутоксид титана в качестве катализатора и 3-(гидроксифенилфосфинил) пропановой кислоты в качестве источника фосфора.

Показано, что введение 3 мол % полученного антипирена в полибутилтерефталат повышает КИ с 22,5 до 31, переводя материалы в класс трудногорючих с индексом V-0 (UL-94).

Авторы работы [24] использовали α,ω -ди-

карбоксилароматический полифосфонат в качестве отвердителя для эпоксидных смол. Полученное соединение (выход 90–98 %) способно встраиваться в основную цепь полимеров. Приведенная схема ниже, характеризует процесс получения продукта.

Показано, что отвержденные материалы имеют КИ 32,4 и успешно выдерживают испытания на горючесть. Скорость тепловыделения и дымообразования огнестойких эпоксидных смол значительно уменьшаются по сравнению с эпоксид-

ной смолой, отвержденной обычным способом.

Авторы работы [25] предложили способ получения огнестойкого полиамида 6 на основе 2,3-дикарбоксипропилдифенилфосфина, сущность синтеза представлена схемой.

На первом этапе получали соль взаимодействия декаметиленамина с 2,3-дикарбоксипропилдифенилфосфином. На втором этапе проводили гидролиз капролактама и добавляли продукт синтеза первой стадии с получением конечного вещества. Синтез вели в автоклаве при температурах 240–250 °С с давлением 0,6 МПа в течение 7 часов. Полученные образцы полимеров об-

ладают самозатухающими свойствами. КИ возрастает до 31,7 по сравнению с КИ 23,3 для ПА 6.

В работе [26] авторы синтезировали несколько фосфорсодержащих соединений с применением в качестве исходного реагента хлорокси фосфора, которые использовали, как антипилены для коммерческих эпоксидных смол на основе бисфенола А.

Синтез проводили в трехгорлом круглодонном реакторе объемом 250 мл, оснащенного капельной воронкой, механической мешалкой и обратным холодильником. Синтез вели в присутствии безводного K_2CO_3 .

Образцы полимерных материалов, полученные отверждением эпоксиолигомера синтезированными соединениями, демонстрируют хорошую огнестойкость, удовлетворительные температуры стеклования, а температура разложения 5 % находится в диапазоне 344–435 °С.

Авторы работ [27–30] предложили способ получения полимеризационноспособных термо- и теплостойких полимеров на основе трихлорида фосфора и оксиановых производных: глицидилметакрилата, аллилглицидилового и фенилглицидилового эфиров, а также эпоксидных смол Э-181 и ЭД-20. Оксиановые бифункциональные соединения использовали в качестве соединений, формирующих спейсеры (вставки) между двумя атомами фосфора с целью регулирования свойств отвержденных полимеров.

Синтез проводили в четырехгорлом реакторе, снабженном мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром, предварительно продутый сухим аргоном в течение 30 минут (продувка аргоном в дальнейшем осуществлялась на протяжении всего процесса). Продукты получали с выходом, близким к 100 %.

Синтез веществ со спейсером осуществляли аналогичным образом с получением полупродукта, который затем перегружали в капельную воронку и дозировали его в другой четырехгорлый реактор, снабженный мешалкой, термометром и обратным холодильником с диэпоксидом Э-181.

где X = Hal.

Показано, что образцы обладают повышенными значениями теплостойкости по методу Вика (120–211 °С), ударной вязкостью (12–20,5 кДж/м²) и кислородным индексом (27–30).

Авторы [31, 32] синтезировали антипирен на основе эпоксидной смолы и полифосфазена с использованием пентахлорида фосфора в качестве исходного реагента в шесть стадий. Получение продукта представлено схемой ниже.

Было отмечено, что за счет синергетического эффекта от комбинации фосфора и азота в полифосфазеновых сегментах огнестойкость эффективно повышается как в конденсированной, так и газовой фазах, в результате образования вспучивающегося кокса с высоким содержанием фосфора на поверхности образцов. Формирование защитного коксового слоя предотвращает образование летучих веществ и служит барьером для распространения тепла и проникновения кислорода в глубь горящего материала.

такрилат эпихлоргидрина, структура которого подтверждена ИК-спектрально и элементным анализом.

Полученные композиции обладают высокой прочностью соединения со сталью и высокими диэлектрическими характеристиками, высокими физико-механическими показателями, ударной вязкостью и теплопроводностью, морозостойкостью, совместимостью с другими полимерами и хорошими реологическими характеристиками.

В патенте [34] описаны результаты, используемые для придания полимерам пониженной горючести. Предложены композиции, содержащие термопластичный полимер и фосфорсодержащее соединение, имеющее в своей структуре металлы Mg, Ca, Zn, Al или Sn. Замедлитель горения этого изобретения применим в термопластичных полимерах, которые перерабатывают и/или используют при высоких температурах, например, стирольные полимеры, включая ударопрочный полистирол, полиолефины, сложные полиэфиры, поликарбонаты,

В статье [33] описано получение олигомеров эпихлоргидрина и модификация ими эпоксидной смолы ЭД-20. Получен олигоэфирме-

полиамиды, полиуретаны, полифениленовые эфиры, эпоксидные смолы и подобные им.

В работах [35, 36] представлены результаты получения эпоксидных компаундов на основе смолы ЭД-20 с пониженной горючестью путем введения фосфорсодержащих антипиренов. В качестве антипиренов использовали вещества алифатического и ароматического ряда. Отмечено сокращение времени свободного горения в среднем в два раза при введении ароматических антипиренов, а в случае алифатических – в три раза, что обусловлено синергическим эффектом от содержания в их составе атомов хлора и азота. Наибольший эффект был получен при полной замене дибутилфталата на диэтиловый эфир N,N-дигидроксиэтиламино-метафосфорной кислоты.

Твердо установлено, что фосфорсодержащие антипирены значительно эффективнее в кислородсодержащих или азотсодержащих полимерах. Введение фосфорсодержащих фрагментов в системы полимерных композиций не только снижает их горючесть, но и часто повышает адгезию, противокоррозионную стойкость и другие полезные свойства. Только добавки на основе фосфора препятствуют тлению. Так как фосфорсодержащие антипирены действуют на начальных стадиях горения, предотвращая разогрев и вызывая дегидратацию полимера, ускоряя его коксование, поэтому они больше подходят для композиций зоны беспламенного 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 с образованием защитного коксового слоя с повышенными прочностными свойствами [37].

Например, некоторые азотсодержащие соединения, такие как мочевины, дициандиамины и меламина, ускоряют фосфорилирование целлюлозы путем образования промежуточной связи фосфор-азот и, таким образом, усиливают антипиряющее действие фосфора. Фосфорно-азотный синергизм зависит от структуры фосфорных и азотных антипиренов, а также от структуры полимера. Взаимодействие реакционноспособных групп полимера с фосфорсодержащим антипиреном приводит к встраива-

нию фосфора в структуру. При термическом разложении такой полимер формирует на поверхности прочный вспененный кокс, снижая теплопроводность поверхности и защищая внутренние полимерные массы от действия температуры от внешнего источника пламени.

Если полимер не может быть вовлечен в процесс обугливания из-за отсутствия реакционноспособных групп, то в сочетании с фосфорсодержащим антипиреном используется высокоуглеродистая добавка. Соединением обычно представляет собой полиол, который может подвергаться фосфорилированию, например, пентаэритрит. Эти комбинации антипиренов называются вспучивающимися (интумесцентными) системами, потому что они образуют прочный кокс на поверхности горящего полимера. Кокс препятствует продвижению теплового потока к поверхности полимера и замедляет диффузию летучих продуктов пиролиза в пламя. Полимер не всегда участвует в процессе обугливания, но его улетучивание замедляется.

Фосфорсодержащие антипирены при горении или пиролизе могут оставаться как в твердой фазе и способствовать обугливанию, так и переходить в газовую фазу, где они действуют в качестве поглотителей радикалов $H\cdot$ или $OH\cdot$. Газообразные соединения фосфора являются одними из самых эффективных ингибиторов горения. Материалы работы [2], посвященные фосфорсодержащим антипиренам, свидетельствуют, что фосфор в среднем в пять раз эффективнее брома и в 10 раз эффективнее хлора, при равных концентрациях.

Для оптимизации составов антипиренов и уменьшения их количества обычно применяются синергетические смеси. Которые содержат первичные замедлители горения, активаторы или синергисты и стабилизаторы. Число компонентов в антипиряющих составах может быть пять и более. Простые антипиряющие составы обычно содержат основной замедлитель горения и усиливающую его действие добавку другого замедлителя горения (синергиста) [38]. Синергизм в огнестойкости и общая концепция синергизма всесторонне рассмотрены в работах [38–40].

Наиболее наглядными примерами синергизма является сочетание галогенов с сурьмой и фосфора с азотом. Помимо Sb_2O_3 , галогенсодержащие антипирены синергичны и с другими оксидами металлов, включая такие оксиды, как Bi_2O_3 , SnO_2 , MoO_3 , Fe_2O_3 и ZnO . Во многих

случаях эти оксиды также обеспечивают дополнительное преимущество – подавление дымообразования [2]. Например, синергизм проявляется при использовании пентабромтолуола совместно с триоксидом сурьмы в сшитых полиэфирах. Однако увеличение содержания триоксида сурьмы в материале более 15 % приводит к существенному ухудшению физико-механических свойств получаемого материала. Еще один неблагоприятный фактор, связанный с отказом от использования сурьмы и ее солей, – это высокая токсичность ее соединений [38].

Неорганические наполнители с антипиренирующими свойствами

Одним из компонентов многих полимерных материалов являются наполнители. В основном это вещества различного происхождения: при-

родные, синтетические, органические и неорганические, обладающие высокими площадями поверхности. К неорганическим наполнителям относятся добавки природного происхождения: мел, каолин, тальк, монтмориллонит и другие. Используются также синтетические минеральные наполнители – коллоидная кремнекислота, оксиды и силикаты различных металлов.

Анализ публикационной активности по результатам проводимых исследований, свидетельствует о повышении интереса к минеральным наполнителям природного происхождения, что видно из рис. 4.

На рис. 5 представлена публикационная активность по странам, наиболее активно занимающихся исследованиями в области использования неорганических наполнителей.

Рис. 4. Публикационная активность по применению неорганических наполнителей в полимерных композициях по данным Scopus

Рис. 5. Публикационная активность по странам, занимающимся исследованиями в области использования неорганических наполнителей

Видно, что наибольшую активность в исследованиях неорганических материалов в полимерной химии проявляют Китай и США. Наполнители природного происхождения нашли

применение в резиновых смесях, эпоксидных смолах и других полимерных системах. Основной целью их применения является снижение стоимости изделий и получение окрашенных

изделий [41]. Всплеск публикаций в период с 2006–2012 годы (рис. 4), возможно, связан с ранее указанными директивами Европейского Союза об утилизации амортизированного электрического и электронного оборудования и ограничения использования чистых веществ в новом оборудовании.

В последнее десятилетие проявляется большой интерес к наполнителям с размером частиц от нескольких до десятков нанометров, с получением так называемых нанокомпозитов. Наиболее часто в качестве наноразмерных наполнителей используют [42]:

- органоглины на основе монтмориллонита (Montmorillonite organoclays (MMT));
- углеродные нановолокна (Carbon nanofibers (CNFs));
- углеродные нанотрубки (Carbon nanotubes: многостенные (MWNTs), тонкие (SDNTs) и одностенные (SWNTs));
- наноксид кремния (N-silica);
- наноксид алюминия (Nanoaluminum oxide (Al_2O_3));
- наноксид титана (TiO_2);
- нанометаллические частицы.

Разработан достаточно широкий ассортимент минеральных наполнителей, которые применяются для получения полимерных материалов с самым разнообразным комплексом свойств.

В источнике [41] приводится ряд минеральных наполнителей природного происхождения, получившие наибольшее распространение: мел, каолин, бентонит, диатомит, тальк, коллоидная кремнекислота и пр.

Например, силикаты кальция и алюминия по своему усиливающему действию мало отличаются от коллоидной кремнекислоты при одинаковом размере частиц. Гидрофильность алюмосиликатов является причиной их несовместимости с органической полимерной матрицей – это основная проблема, которую приходится решать при создании полимерных нанокомпозитов [44].

Применение слоистых силикатов в составах полимерных композиций позволяет получать материалы с необходимыми физико-механическими [45, 46] и защитными свойствами, например, показано [47], что введение цеолита и вспученного вермикулита в защитные покрытия снижает скорость коррозии металла от 4.5 до 10 раз соответственно, как в морской воде, так и в растворе, содержащем активный хлор.

Большой интерес представляют полимерные нанокомпозиты (нанокомпозит – композит, в котором наполнитель, диспергированный в полимерной матрице, имеет по крайней мере один из размеров нанометрового порядка [48]) на основе модифицированных слоистых силикатов, которые известны как различные породы глин [42]. Отличительной особенностью нанотехнологии является управляемое структурообразование материала на атомно-молекулярном уровне, что позволяет получать материалы с заданным прогнозируемым комплексом свойств [49]. Установлено, что полимер-силикатные нанокомпозиты характеризуются повышенной прочностью, высокой температурой деструкции, пониженным коэффициентом теплового расширения, низкой газопроницаемостью, повышенными химической устойчивостью и ионной проводимостью по сравнению с исходным полимером [50]. Также обнаружено улучшение ряда свойств, которые не могут быть реализованы при использовании других наполнителей (например, устойчивость к распространению пламени или резкое увеличение барьерных свойств) [51]. Силикаты, обладая толщиной порядка 1 нм и шириной 100–1000 нм, позволяют получать нанокомпозиты с большой площадью взаимодействия наполнителя с полимерной матрицей [48, 52]. Для создания полимерных нанокомпозитов на основе органоглин используют слоистые природные неорганические структуры, такие как монтмориллонит, гекторит, вермикулит, каолин, сапонит и др. Размеры неорганических слоев рассматриваемых материалов составляют порядка 220 нм в длину при толщине 1 нм [42]. Однако у большинства природных силикатов есть существенный недостаток – это их непостоянство состава.

В работе [53] показан синтез монтмориллонита с размером частиц около 100 нм в гидротермальных условиях. Для кристаллической структуры этих минералов характерно слоистое расположение катионов и анионов. Вода и другие полярные жидкости легко проникают между пакетами кристаллической решетки монтмориллонита, раздвигая их. Это свойство и способствует использованию монтмориллонита в качестве наполнителя для создания нанокомпозитов, так как он должен полностью быть эксфолирован (от англ. отслаиваться) в полимерной матрице. Было изучено влияние на выход и качество получаемого продукта таких характеристик, как температура, продол-

жительность синтеза, химический состав реакционной среды и исходных реагентов. В качестве исходных реагентов использовали высушенные и измельченные силикагель $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, MgO , и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, осажденный из раствора MgCl_2 . Исходные вещества, взятые в соответствии со стехиометрией монтмориллонита $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, обрабатывали в гидротермальных условиях раствором едкого натра различной концентрации при 250–350 °C и давлении 70 МПа. Продолжительность синтеза варьировали от 0.5 до 7 часов. Оптимальными для получения монтмориллонита являются следующие параметры: концентрация щелочи 2.5–3.0 масс. %, температура 300–350 °C, продолжительность синтеза 0.5–1 час с последующей обработкой продуктов реакции 1 М раствором соляной кислоты.

В работе [54] показан синтез силиката магния термообработкой золь кремнекислоты и механической активацией твердых компонентов. Определены условия синтеза, оптимальные для получения монтмориллонита заданного состава с размером частиц 50–100 нм. Синтез слоистого силиката магния проводили методом термообработки с отбором жидкой фазы. Готовили золи растворов кремниевой кислоты, далее смешивали эти растворы при температуре 60 °C в течение 30 минут, затем добавляли свежеприготовленную ультрадисперсию гидроксида магния. Синтез протекал при температуре 70 °C в течение 42 часов.

Синтез механической обработкой осуществляли, используя гидроксид магния и кремниевую кислоту в коллоидной мельнице марки КМ – 1. Предварительно смесь гомогенизировали в агатовой ступке в течение 15 минут. Механический синтез проводили в течение 12 часов.

В результате обоих синтезов было показано, что 70 % частиц полученных продуктов имеют гранулометрический состав от 20 до 100 мкм. ИК-спектры подтверждают наличие непрореагировавшего гидроксида магния, а рентгенограммы указывают на наличие кремнекислоты в области углов $2\theta = 20\text{--}25^\circ$. Следует отметить, что важную роль в формировании структуры силиката играет вода, которая транспортирует ионы магния в структуру диоксида кремния, а также рыхлость структуры частиц диоксида кремния.

Авторы [55] предложили способ направленного синтеза гидроксисиликатов металлов двумя способами: высокотемпературным при $80^\circ\text{C} \pm 2$ и низкотемпературным при $25^\circ\text{C} \pm 2$.

Результаты рентгенофлуоресцентного и рентгеноструктурного анализов гидроксисиликатов меди и хрома (см. табл.) свидетельствуют о том, что продукты, полученные в условиях высокотемпературного синтеза, содержат большее количество соответствующего металла, чем продукты низкотемпературного синтеза, при сниженном содержании кремния.

Состав по результатам РФА и характерные пики РСА гидроксисиликатов меди и хрома, полученные разными методами

Силикат	Me, %	Si, %	Cl	Соотношение SiO_2/Me	2θ
$(\text{CuOH})_2\text{SiO}_3$ _хол.	28.127±1.152	22.08±0.626	5.350	1 / 0,6	16.2, 31.9, 39.9,
$(\text{CuOH})_2\text{SiO}_3$ _гор.	34.265±1.563	17.459±0.590	3.496	1 / 1	16.4, 32.2, 39.9, 53.8
$(\text{CrOH})\text{SiO}_3$ _хол.	10.519±0.368	20.410±0.569	2.815	1 / 0,25	27.5, 32, 45,5
$(\text{CrOH})\text{SiO}_3$ _гор.	24.095±0.6987	18.563±0.4687	0.692	1/ 0,61	27.5, 29.5, 35.2

Для получения эффективных полимерных композиционных материалов (ПКМ) предлагается модификация слоистых алюмосиликатов органическими соединениями, что позволяет реализовать эффект эксфолиации слоистых алюмосиликатов в матрице композиционного материала, либо их интеркаляции с внедрением матричного вещества в межслоевое пространство и активизации адгезионного взаимодействия, полученного таким образом наполнителя с матрицей ПКМ. Процесс модификации слоистых силикатов нацелен на замещение неорга-

нических катионов в межслоевом пространстве органическими, например, ионами алкиламмония, тетрафурфурилоксисилана. Модифицированные таким образом слоистые алюмосиликаты открыты для внедрения макромолекул матричного полимера в межслоевое пространство, что должно приводить к увеличению значений теплостойкости, физико-механических свойств и пр. [49, 56–58].

С помощью нанотехнологий, можно создавать современные покрытия и изделия на основе эпоксидной смолы и разных наполнителей для

инженерных целей, например, для 3D печати [59]. Отверждение, вызванное возрастанием вязкости и сопровождающееся явлением гелеобразования, затрудняет оценку эффективности наноструктурированных эпоксидных покрытий [60].

В работах [61–62] показано увеличение стойкости к термическому старению резин на основе силоксанового каучука при введении в них слоистых силикатов. Сравнивалось действие модифицированных слоистых силикатов, полученных в лабораторных и промышленных условиях. Показано увеличение прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве вулканизатов силоксанового каучука, содержащих малые добавки слоистых силикатов. Отмечено, что введение слоистого силиката не ведет к заметному изменению реологических и вулканизационных свойств силоксановых резин. В то же время введение слоистого силиката способствует увеличению стойкости к термическому старению.

Авторы [63] изучали эффективность введения углеродных нанотрубок и монтмориллонитовых наноглин в снижении воспламеняемости отвержденной эпоксидной смолы. Внимание уделяется тому, как тепловые свойства защитного слоя, образованного антипиренами, влияют на воспламеняемость полимерной матрицы. Показано, что снижение воспламеняемости композита обусловлено главным образом сетчатым строением защитного слоя, образованным антипиренами между несгоревшими и горящими частями полимера. Тепловые свойства сетчатого слоя имеют большое значение для повышения эффективности антипиренов в снижении воспламеняемости композита.

В работе [64] показана возможность применения силикагеля и микрокремнезема в качестве наполнителей для пенополиуретана. Полученные композиционные материалы обладают улучшенными прочностными характеристиками по сравнению с пенополиуретаном без наполнителя и относятся к эффективным теплоизоляционным материалам.

Среди неорганических наполнителей широкое распространение получили гидроксиды металлов, они представляют более 50 % антипиренов, продаваемых по всему миру. Это связано с их низкой стоимостью, низкой токсичностью и минимальной коррозионной активностью. Некоторые наполнители, такие как гидроксид алюминия (ГА) и гидроксид магния (ГМ), были детально изучены и получили рас-

пространение как антипирены и подавители дыма благодаря низкой стоимости и экологичности, а также из-за своей оптимальной температуры разложения, которая близка к 350 °С, что позволяет использовать их для широкого набора полимеров. Гидроксид алюминия является крупнотоннажным промышленно выпускаемым антипиреном, его основное применение – изоляция проводов и кабелей из ПВХ, изготовление синтетического мрамора, в качестве наполнителя для фенольных и эпоксидных смол и ненасыщенных полиэфиров. Механизмы огнезащитного действия указанных минеральных наполнителей и их влияние на свойства полимера состоит в том, что они способны высвободить воду при нагревании с эндотермическим эффектом [55].

При использовании гидроксидов металлов, в композициях на основе эпоксидных смол в качестве антипиренирующих наполнителей повышается огнестойкость и механические свойства отвержденного композита по сравнению с немодифицированными образцами, значительно увеличивается кислородный индекс. Меняется механизм горения, приводящий к получению вспученной поверхности или к формированию кокса с образованием барьерного слоя, препятствующего дальнейшему распространению пламени [65, 66].

Установлено, что добавление неорганических наполнителей, в том числе гидроксидов металлов различных марок, значительно изменяет динамические свойства эпоксидных композитов. Происходит изменение температуры стеклования и модуля потерь в исследуемых образцах [67, 68].

Проведено исследование по приданию полимерным материалам хорошей огнестойкости и подавлению дыма с применением ГА и ГМ [69]. Изучено большое количество нетоксичных материалов, однако гидроксиды металлов должны присутствовать в высоких концентрациях (обычно выше 50 % масс.) для достижения хорошей огнестойкости. Что приводит к значительному ухудшению технологических и физико-механических свойств, особенно ударной вязкости.

Неорганические гидроксиды или их смешанные составы с солями, которые выделяют воду при нагревании выше 200 °С, могут использоваться в качестве антипиренов во многих типах полимеров. Предложено [70] использовать синергетическую смесь бората цинка

и гидроксида алюминия в эпоксидно-асфальто-бетонных смесях в качестве подавителя дымообразования и для повышения огнестойкости эпоксидного асфальтового вяжущего, которое широко используется на платформах стальных мостов, в тоннелях, на аэродромах и на перекрестках дорог с интенсивным движением.

Авторами работы [39] замечено, что синергетический эффект наблюдается при определенной комбинации ГА и ГМ, что вероятно, связано с расширением температурного интервала удаления воды. Обнаружено, что комбинации ГМ и бората цинка являются синергичными в полиэтилен-винилацетате [71]. Выяснено, что борат цинка катализирует дегидратацию ГМ. Кроме того, борат цинка активирует спекание частиц оксида магния, что приводит к лучшему удержанию горючего полимера в конденсированной фазе и увеличивает обугливание, формируя изоляционную поверхность. Увеличение количества ГМ и бората цинка совместно с наоглиной и легкоплавким стеклом позволило снизить горючесть материалов до показателя V-0 в методе UL-94 [74].

В работах [72, 73] было исследовано влияние наполнения ГА и ГМ и кремнийорганической добавки на кислородный индекс, параметры конической калориметрии, свойства при растяжении и микроструктуру композитов. Показано, что неорганические антипирены лучше диспергируются в полимерной матрице. Кислородный индекс возрастает до 34,0 %, а пиковое значение скорости тепловыделения и общего тепловыделения при горении значительно снижается по сравнению с базовым образцом, указывая на то, что кремнийсодержащая добавка благоприятно влияет на совместимость наполнителей в композиционных материалах, а также демонстрирует синергетический огнестойкий эффект.

В целом можно сказать, что использование гидроксидов металлов в композициях на основе эпоксидных смол позволяет получать экологичные материалы с низкими показателями горючести и возможностью применения в сложных конструктивных элементах с легким весом, например, в самолетостроении, для изготовления лодок, резервуаров, а также сосудов, находящихся под давлением.

Заключение

Из представленных в литературе данных следует, что создание трудногорючих полимерных материалов является современной ак-

туальной задачей, о чем свидетельствует восьмикратный рост публикаций за последние два десятилетия. Мировым трендом считается переход на стандарты, требующие отказа использования галогенсодержащих антипиренов, либо совместное их использование с веществами, ограничивающими при горении или пиролизе образование газообразных веществ.

Антипирены на основе фосфора и азота, а также неорганические наполнители различной природы имеют большие преимущества по таким показателям как пожаробезопасность, нетоксичность и экологичность. Подтверждением сказанному является факт увеличения числа охранных документов по созданию безгалогенных антипиренов почти в 15 раз за два последних десятилетия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Recent Developments in Different Types of Flame Retardants and Effect on Fire Retardancy of Epoxy Composite / Kausar, A. [et al.] // *Polymer - Plastics Technology and Engineering*. – 2016. Vol. 55, Is. 14. - P. 1512-1535.
2. Levchik, S.V. Introduction to Flame Retardancy and Polymer Flammability / Levchik, S.V. // *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. – 2006. P. 1-29.
3. Халтуринский, Н. А. Горение полимеров и механизм действия антипиренов / Н. А. Халтуринский, Т. В. Попов, Ал. Ал. Берлин // *Успехи химии*. – 1984. Т. 53, вып. 2. – 21 с.
4. Measurement of heat release in laminar diffusion flames fueled by controlled pyrolysis of milligram-sized solid samples: Impact of bromine- and phosphorus-based flame retardants / Raffan-Montoya, F., Stoliarov, S.I. [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2015. Vol. 162, Is. 12. P. 4660-4670.
5. Two-step gas-phase reaction model for the combustion of polymeric fuel / Shacklein, A.A. [et al.] // *Fuel*. – 2019. Vol. 255. N 115878.
6. Autocatalysis in thermal decomposition of polymers / Snegirev, A.Y. [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2017. Vol. 137. P. 151-161.
7. Берлин, Ал. Ал. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // *Соросовский образовательный журнал*. – 1996. – № 9. – С. 57–63.
8. Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers / J. Scheirs, Duane B. Priddy. – 2003. John Wiley and Sons Ltd. – P. 757.
9. Synthesis, characterization, thermal and fire retardant properties of new homo- and block copolymers of polyacrylate and epoxy resin with cyclotriphosphazene core / Alaa Shaban1 [et al.] // *Polimery/Polymers*. – 2019. Vol. 64, Iss. 9. P. 578-591.
10. K. Kapustka., Problems in waste management in the aspect of the secondary use of plastics from WEEE / Kapustka, K [et al.] // *MATEC Web of Conferences*. – 2018. Vol. 183. N 139366.
11. RoHS Regulation: Challenges in the Measurement of Substances of Concern in Industrial Products by Different Analytical Techniques / Balaram, V. [et al.] // *Mapan - Journal of Metrology Society of India*. – 2018. Vol. 33, Iss. 3. P. 329-346.
12. Effect of microcapsulated red phosphorus on flame retardant, thermal and mechanical properties of thermoplastic

polyurethane composites filled with huntite&hydromagnesite mineral / Lemiye Atabek Savasa [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2017. Vol. 135. - P. 121-129.

13. Failure behavior of nylon products for red phosphorus flame retardant electrical connectors / Chen, Z. [et al.] // *RSC Advances*. – 2019. Vol. 9, Iss. 43. P. 24935-24941.

14. Recent Developments in Different Types of Flame Retardants and Effect on Fire Retardancy of Epoxy Composite / Kausar, A. [et al.] // *Polymer - Plastics Technology and Engineering*. – 2016. Vol. 55, Is. 14. - P. 1512-1535.

15. Исследование влияния фосфорсодержащих антипиренов на горючесть и диэлектрические свойства эпоксидных компаундов / П. В. Кулезнев, В. М. Балакин // *Пластические массы*. – № 9. – 2012. – С. 8–9.

16. Влияние фосфорсодержащих антипиренов на горючесть эпоксидов / Е. С. Харсеева, В. С. Рязанцева, К. К. Рыбалко // *Инновационные технологии в машиностроении, образовании и экономике*. – 2018. – № 1–4(7). – С. 28–31.

17. Shree, V. Study of thermal and flame behavior of phosphorus-based silica for epoxy composites / Shree, V., Sen, A.K. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2018. Vol. 85, Is. 2. P. 269-279.

18. Liang, K. Synthesis, Morphology and Viscoelastic Properties of Epoxy/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) and Epoxy/Cyanate Ester/POSS Nanocomposites / Liang, K., Toghiani, H., Pittman Jr., C.U. // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. - 2011. Vol. 21, Is 1. P. 128-142.

19. Synthesis and characterization of novel phosphorous-silicone-nitrogen flame retardant and evaluation of its flame retardancy for epoxy thermosets / Li, Z.-S. [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. Vol. 131, Is. 24 (article № 40412).

20. Synthesis of a cross-linked triazine phosphine polymer and its effect on fire retardancy, thermal degradation and moisture resistance of epoxy resins / Xu, M.-J. [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2015. Vol. 119. P. 14-22.

21. Xu, M. Synthesis of a novel cross-linked organophosphorus-nitrogen containing polymer and its application in flame retardant epoxy resins / Xu, M., Li, X., Li, B. // *Fire and Materials*. – 2016. Vol. 40, Is 6. P. 848-860.

22. Copolymerization of a silicon-containing spiroorthoester with a phosphorus-containing diglycidyl compound: Influence on flame retardancy and shrinkage / J. Canadell, A. Manteco'n, V. Ca'diz // *Polymer Degradation and Stability*. – 2007. V.92, Iss. 10. P.1934-1941.

23. Phosphorus-based flame retardant poly (butylene terephthalate): Synthesis, flame retardancy and thermal behavior / Keshavarzian, A., Haghighi, M.N., Afshar Taromi, F., Abedini, H. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2020. V. 180. N109310.

24. Synthesis of a novel phosphorus-containing epoxy curing agent and the thermal, mechanical and flame-retardant properties of the cured products / Wang, G., Nie, Z. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2016. Vol. 130. P. 143-154.

25. Synthesis and characterization of inherently flame retardant polyamide 6 based on a phosphine oxide derivative / Liu, K. [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2019. Vol. 163. P. 151-160.

26. Agrawal, S. Synthesis and characterization of phosphorus- and silicon-containing flame-retardant curing agents and a study of their effect on thermal properties of epoxy resins / Agrawal, S., Narula, A.K. // *Journal of Coatings Technology Research*. – 2014. Vol. 11, Is. 4. P. 631-637.

27. Пат. 2697721 Российская Федерация, МПК C07F 9/141, C08G 79/04. Способ получения термо- и теплостой-

ких полимеров на основе трис-[(1-галогенметил-2-метакрилокси)этокси]фосфинов / Тужиков О.И., Тужиков О.О., Буравов Б.А. и др. заявитель патентообладатель ВолГТУ (RU). - № 2019117090, заявл.03.06.2019. опубл. 18.08.2019.

28. Пат. 2712062 Российская Федерация, МПК C08F2/48, C08F2/50, C07F9/53, C08G79/04 Способ получения термо- и теплостойких полимеров на основе бис-(1-галогенметил-2-аллилоксиэтокси)-(1-галогенметил-2-феноксизтокси)фосфинов / О.И. Тужиков, О.О. Тужиков, Б.А. Буравов, Е.С. Бочкарев, Т.В. Хохлова, Н.В. Сидоренко, Д.О. Гусев; ФГБОУ ВО ВолГТУ. - 2020.

29. Пат. 2712107 7Российская Федерация, МПК C08G 79/04, C08F 279/06, C07F 9/00. Применение олигоэфиракрилата (((4-((1-(2-((бис(1-галоген-3-(метакрилокси)пропан-2-ил)окси)фосфин)окси)-3-галогенпропокси)-3-хлорпропан-2-ил)окси)-1-галогенбутан-2-ил)окси)фосфиндиил)-бис(окси))бис(3-галогенпропан-2,1-диил)бис(2-метакрилата) в качестве мономера для получения термо- и теплостойких полимеров с пониженной горючестью/ Тужиков О. И., Тужиков О. О., Буравов Б. А. и др. заявитель патентообладатель ВолГТУ (RU). - № 2019125870, . заявл.16.08.2019. опубл. 24.01.2020. Бюл. № 3.

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

31. Liu, H. Synthesis of a novel linear polyphosphazene-based epoxy resin and its application in halogen-free flame-resistant thermosetting systems / Liu, H., Wang, X., Wu, D. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2015. Vol. 118. P. 45-58.

32. The flame retardancy and thermal stability properties of flame-retarded epoxy resins based on α -hydroxyphosphonate cyclotriphosphazene / Zhou, L. [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2017. Vol. 129, Is. 3. P. 1667-1678.

33. Билалов, Я. М. Модификация эпоксидной смолы эд-20 олигомерами эпихлоргидрина / Билалов Я. М. и др. // *Пластические массы*, 2011, № 6 – С. 28 -33.

34. Пат. 2673088 Российская Федерация, МПК C07F 9/40, C07F 9/38, C08K 5/5333. Фосфорсодержащие замедлители горения / Стокдэйл Закари Д., Хансон Марк В. и др. заявитель патентообладатель ЛЭНКСЕСС Солюшнс ЮЭс Инк. (US). - № 2015122179. заявл. 29.08.2017. опубл. 22.11.2018.

35. Влияние фосфорсодержащих антипиренов на горючесть эпоксидов / Харсеева Е.С., Рязанцева В.С., Рыбалко К.К. // *Инновационные технологии в машиностроении, образовании и экономике*. – 2018. – № 1–4(7). – С. 28–31.

36. Исследование влияния фосфорсодержащих антипиренов на горючесть и диэлектрические свойства эпоксидных компаундов / Кулезнев П.В., Балакин В.М. // *Пластические массы*. – 2012. – № 9. – С. 8–9.

37. Каблов, В. Ф. Полимерные материалы с функционально-активными компонентами. Исследования и технологии (часть 1): монография / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал; ВПИ (филиал) ВолГТУ. – Волгоград, 2018. – 406 с.

38. Кодолов, В. И. Замедлители горения полимерных материалов / В. И. Кодолов. – М.: Химия, 1980. – 274 с.

39. Weil, E.D. Synergists, adjuvants and antagonists in flame retardant systems / Weil, E.D. // *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. – 1999. P. 115–145.
40. Weil, E. Additivity, synergism and antagonism in flame retardancy / Weil, E., Kuryla W.C., Papa A.J. // *Flame Retardancy of Polymeric Materials*. – 1975. Vol. 3. P. 185–243.
41. Кошелев, Ф. Ф. Общая технология резины / Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнев, А. М. Буканов; под ред. Н. Л. Маршавиной, Н. С. Молитвиной. – М.: Химия, 1978. – 528 с.
42. Галыгин, В. Е. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов: учеб. пособие / В. Е. Галыгин, Г. С. Баронин, В. П. Таров, Д. О. Завражин; ТГТУ. – Тамбов: Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 180 с.
43. Влияние гидроксосиликатов металлов на свойства резиновых смесей и их вулканизатов / О. О. Тужиков, Б. А. Бураков, Н. В. Сычев, М. А. Ваниев, О. И. Тужиков // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст.* № 22 (149) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – Вып. 13. – С. 80–84.
44. Ильичева, Е. С. Наноккомпозиты на основе каучуков и слоистых силикатов / Е. С. Ильичева, Е. М. Готлиб // *Вестник КТУ*. – 2011. – № 18. – С. 105–110.
45. Козлов, Г. В. Полимеры как природные композиты: структура и свойства / Г. В. Козлов, И. В. Долбин, Jozef Richtert, О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков // *Вестник казанского технологического университета*. – 2013. – Т. 16, № 22. – С. 116–135.
46. Лифанов, А. Д. Полиуретан-стирольные композиты, модифицированные слоистыми силикатами / А. Д. Лифанов // *Каучук и резина*. – 2012. – № 3. – С. 41–42.
47. Шапкина, В. Я. Исследование антикоррозионных свойств защитных полимерных покрытий с наполнителями на основе природных силикатов / В. Я. Шапкина [и др.] // *вузов. Химия и химическая технология*. – 2001. – Т. 44, вып. 4. – С. 141–143.
48. Голубева, О. Ю. Гидротермальный синтез магнево-силикатного монтмориллонита для полимер-неорганических нанокомпозитов / О. Ю. Голубева, Э. Н. Корыткова, В. В. Гусаров // *Журнал прикладной химии*. – 2005. – Т. 78, вып. 1. – С. 28–35.
49. Слоистые силикаты как наполнители композиционных строительных материалов / Ю. Г. Иващенко и др. // *Техническое регулирование в транспортном строительстве*. – 2017. – № 4 (24). – С. 44–48.
50. Гордеева, Н. В. Влияние наночастиц слоистых силикатов на свойства водных дисперсий акрилатных сополимеров и пленок на их основе / Н. В. Гордеева, И. А. Толмачев, Л. Н. Машляковский, В. К. Васильев // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. – 2010. – № 14. – С. 41–44.
51. Strawhecker, K. Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites / K. Strawhecker, E. Manias // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 1943–1946.
52. Golubeva, O. Yu. Hybrid Nanostructures Based on Layered Silicates and Nitrogen-containing Organic Compounds / O. Yu. Golubeva, O. S. Domanova, V. L. Ugolkov, and V. V. Gusarov // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2007. – Vol. 77, № 2. – P. 221–225.
53. Голубева, О. Ю. Гидротермальный синтез магнево-силикатного монтмориллонита для полимер-неорганических нанокомпозитов / О. Ю. Голубева, Э. Н. Корыткова, В. В. Гусаров // *Журнал прикладной химии*. – 2005. – Т. 78, вып. 1. – С. 28–35.
54. Дудкин, Б. Н. Синтез силиката магния термообработкой золей и механической активацией твердых компонентов / Б. Н. Дудкин, О. А. Васюткин // *Журнал прикладной химии*. – 2011. – Т. 84, вып. 5. – С. 721–725.
55. Влияние температуры синтеза на структуру и свойства силикатов переходных металлов / О. О. Тужиков, Р. Б. Гаджиев, Б. А. Бураков, Е. С. Бочкарев, В. Н. Арисова, О. И. Тужиков // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 4 (199) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – С. 75–82.
56. Маламатов, А. Х. Молекулярные аспекты формирования межфазных слоев в полимерных нанокомпозитах с эпоксидной матрицей / А. Х. Маламатов, Г. В. Козлов // *Современные проблемы науки и образования*. – 2005. – № 1. – С. 64–65.
57. Тураев, Э. Р. Влияние органоглины на теплоустойчивость полиолефинов / Э. Р. Тураев, С. Ю. Хаширова // *Естественные и технические науки*. – М.: ООО «Издательство «Спутник +». – 2010. – № 3. – С. 56–59.
58. Заиков, Г. Е. Эффективная степень наполнения дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов / Г. Е. Заиков, О. В. Стоянов, Т. Р. Дебердеев, Г. В. Козлов, А. Х. Маламатов, З. Х. Афашагова // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – Т. 15, № 5. – С. 71–73.
59. In Operando Monitoring of Dynamic Recovery in 3D-Printed Thermoset Nanocomposites by XPCS / Johnson, K.J. [et al.] // *Langmuir*. – 2019. Vol. 35, Iss. 26. P. 8758–8768.
60. Epoxy in nanotechnology: A short review / Ahmadi, Z. // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. Vol. 13. P. 445–448.
61. Архиреев, В. П. Силоксановые резины, наполненные слоистыми силикатами / В. П. Архиреев, М. А. Ибрагимов, М. И. Демидова // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2010. – № 6. – С. 194–197.
62. Preparation and properties of epoxy-terminated butadiene acrylonitrile rubber-intercalating organic montmorillonite nanocomposites / Kong, Y. [et al.] // *Polymer Bulletin*. – 2019. Vol. 76, Iss. 8. P. 3989–4002.
63. Comparative performance of carbon nanotubes and nanoclays as flame retardants for epoxy composites / Chen, J., Han, J. // *Results in Physics*. – 2019. Vol. 14. N102481.
64. Проскуракова, А. О. Композиционные материалы на основе пенополиуретана с использованием кремнеземсодержащих наполнителей / *Вестник. Волгогр. гос. архит. – строит. ун – та. Серия.: Стр. – во архит.* – 2012. – Вып. 27 (46). – С. 73–77.
65. Property of intrinsic flame retardant epoxy resin cured by functional magnesium organic composite salt and diethylenetriamine / Chengyong Gao // *Fire And Materials*. – 2016. Vol. 41, Is.2. - P. 180–192.
66. Flammability of layered silicate epoxy nanocomposites combined with low-melting inorganic seepree glass / Wu, G.M. [et al.] // *Polymer Engineering and Science*. – 2012. Vol. 52, Is. 3. P. 507–517.
67. Dynamic mechanical properties of oil palm nano filler/kenaf/epoxy hybrid nanocomposites / Saba, N. [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2016. Vol. 124. - P. 133–138/
68. Динамический механический анализ отвержденных полимерных систем на основе растворов ПВХ в эпоксидной смоле / О. О. Тужиков, Б. А. Бураков, Е. С. Бочкарев, К. В. Солодовникова, Д. О. Гусев, Н. В. Сидоренко, Р. Б. Гаджиев, О. И. Тужиков // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 12 (222) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – С. 114–126.
69. Interaction between magnesium hydroxide and microencapsulated red phosphorus in flame-retarded high-impact polystyrene composite / Jichun Liu [et al.] // *Fire and Materials*. – 2018. P.1–9.
70. Halogen-free flame retarded cold-mix epoxy asphalt binders: Rheological, thermal and mechanical characterization /

Ru Chen [et al.] // Construction and Building Materials. – 2018. Vol. 186. P. 863-870.

71. Bourbigot, S. Mode of action of zinc borates in flame-retardant EVA-metal hydroxide systems / Bourbigot, S. [et al.] // Specialty Polymer Additives: Principles and Applications. – 2001. P. 271-292.

72. Preparation of silicon-containing flame-retardant macromolecular compatibilizer and its synergistic effects on halogen-free flame-retardant polyethylene composites / Zhang, X. [et al.] // Fuhe Cailiao Xuebao/Acta Materiae Compositae Sinica. – 2015. Vol. 32, Iss. 6. P. 1618-1624.

73. Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides / Zammarano, M. [et al.] // Polymer. – 2005. Vol. 46, Iss. 22. P. 9314-9328.

74. Wei, J. Epoxy/graphene nanocomposites - processing and properties: a review / Wei, J., Vo, T., Inam, F. // RSC Advances. – 2015. Vol. 5, Is. 90. – P. 73510-73524.

REFERENCES

1. Recent Developments in Different Types of Flame Retardants and Effect on Fire Retardancy of Epoxy Composite / Kausar, A. [et al.] // Polymer - Plastics Technology and Engineering. – 2016. Vol. 55, Is. 14. - P. 1512-1535.

2. Levchik, S.V. Introduction to Flame Retardancy and Polymer Flammability / Levchik, S.V. // Flame Retardant Polymer Nanocomposites. – 2006. P. 1-29.

3. Halturinskij N.A. Gorenje polimerov i mekhanizm dejstviya antipirenov / N.A. Halturinskij, T.V. Popov, Al.Al. Berlin // Uspekhi himii. – 1984. T. 53, vyp. 2. 21 s.

4. Measurement of heat release in laminar diffusion flames fueled by controlled pyrolysis of milligram-sized solid samples: Impact of bromine- and phosphorus-based flame retardants / Raffan-Montoya, F., Stoliarov, S.I. [et al.] // Combustion and Flame. – 2015. Vol. 162, Is. 12. P. 4660-4670.

5. Two-step gas-phase reaction model for the combustion of polymeric fuel / Shaklein, A.A. [et al.] // Fuel. – 2019. Vol. 255. N 115878.

6. Autocatalysis in thermal decomposition of polymers / Snegirev, A.Y. [et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2017. Vol. 137. P. 151-161.

7. Berlin Al. Al. Gorenje polimerov i polimernye materialy ponizhennoj goryuchesti // Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. – 1996. №9. – S. 57-63.

8. Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers / J. Scheirs, Duane B. Priddy. – 2003. John Wiley and Sons Ltd. – P. 757.

9. Synthesis, characterization, thermal and fire retardant properties of new homo- and block copolymers of polyacrylate and epoxy resin with cyclotriphosphazene core / Alaa Shaban1 [et al.] // Polimer/Polymer. – 2019. Vol. 64, Iss. 9. P. 578-591.

10. K. Kapustka. Problems in waste management in the aspect of the secondary use of plastics from WEEE / Kapustka, K [et al.] // MATEC Web of Conferences. – 2018. Vol. 183. N 139366.

11. RoHS Regulation: Challenges in the Measurement of Substances of Concern in Industrial Products by Different Analytical Techniques / Balaram, V. [et al.] // Mapan - Journal of Metrology Society of India. – 2018. Vol. 33, Iss. 3. P. 329-346.

12. Effect of microcapsulated red phosphorus on flame retardant, thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites filled with huntite&hydromagnesite mineral / Lemiye Atabek Savasa [et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2017. Vol. 135. - P. 121-129.

13. Failure behavior of nylon products for red phosphorus

flame retardant electrical connectors / Chen, Z. [et al.] // RSC Advances. – 2019. Vol. 9, Iss. 43. P. 24935-24941.

14. Recent Developments in Different Types of Flame Retardants and Effect on Fire Retardancy of Epoxy Composite / Kausar, A. [et al.] // Polymer - Plastics Technology and Engineering. – 2016. Vol. 55, Is. 14. - P. 1512-1535.

15. Issledovanie vliyaniya fosforsoderzhashchih antipirenov na goryuchest' i dielektricheskie svoystva epoksidnyh kompaundov / Kuleznev P.V., Balakin V.M. // Plasticheskie massy. - №9. – 2012. – S. 8-9.

16. Vliyanie fosforsoderzhashchih antipirenov na goryuchest' epoksida / Harseeva E.S., Ryazanceva V.S., Rybalko K.K. // Innovacionnye tekhnologii v mashinostroenii, obrazovanii i ekonomike, № 1-4(7). – 2018 g. – S. 28-31.

17. Shree, V. Study of thermal and flame behavior of phosphorus-based silica for epoxy composites / Shree, V., Sen, A.K. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2018. Vol. 85, Is. 2. P. 269-279.

18. Liang, K. Synthesis, Morphology and Viscoelastic Properties of Epoxy/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) and Epoxy/Cyanate Ester/POSS Nanocomposites / Liang, K., Toghiani, H., Pittman Jr., C.U. // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. - 2011. Vol. 21, Is 1. P. 128-142.

19. Synthesis and characterization of novel phosphorous-silicone-nitrogen flame retardant and evaluation of its flame retardancy for epoxy thermosets / Li, Z.-S. [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2014. Vol. 131, Is. 24 (article № 40412).

20. Synthesis of a cross-linked triazine phosphine polymer and its effect on fire retardancy, thermal degradation and moisture resistance of epoxy resins / Xu, M.-J. [et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2015. Vol. 119. P. 14-22.

21. Xu, M. Synthesis of a novel cross-linked organophosphorus-nitrogen containing polymer and its application in flame retardant epoxy resins / Xu, M., Li, X., Li, B. // Fire and Materials. – 2016. Vol. 40, Is 6. P. 848-860.

22. Copolymerization of a silicon-containing spiroorthoester with a phosphorus-containing diglycidyl compound: Influence on flame retardancy and shrinkage / J. Canadell, A. Manteco'n, V. Ca'diz // Polymer Degradation and Stability. – 2007. V.92, Iss. 10. P.1934-1941.

23. Phosphorus-based flame retardant poly (butylene terephthalate): Synthesis, flame retardancy and thermal behavior / Keshavarzian, A., Haghighi, M.N., Afshar Taromi, F., Abedini, H. // Polymer Degradation and Stability. – 2020. V. 180. N109310.

24. Synthesis of a novel phosphorus-containing epoxy curing agent and the thermal, mechanical and flame-retardant properties of the cured products / Wang, G., Nie, Z. // Polymer Degradation and Stability. – 2016. Vol. 130. P. 143-154.

25. Synthesis and characterization of inherently flame retardant polyamide 6 based on a phosphine oxide derivative / Liu, K. [et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2019. Vol. 163. P. 151-160.

26. Agrawal, S. Synthesis and characterization of phosphorus- and silicon-containing flame-retardant curing agents and a study of their effect on thermal properties of epoxy resins / Agrawal, S., Narula, A.K. // Journal of Coatings Technology Research. – 2014. Vol. 11, Is. 4. P. 631-637.

27. Pat. 2697721 Rossijskaya Federaciya, MPK C07F 9/141, C08G 79/04. Cposob polucheniya termo- i teplostojkih polimerov na osnove tris-[(1-galogenmetil-2-metakriloksi)etoksi]fosfinov / Tuzhikov O.I., Tuzhikov O.O., Buravov B.A. i dr. zayavitel' patentoobladatel' VolgGTU (RU). - № 2019117090, zayavl.03.06.2019. opubl. 18.08.2019.

28. Pat. 2712062 Rossijskaya Federaciya, MPK C08F2/48, C08F2/50, C07F9/53, C08G79/04 Sposob polucheniya termo- i teplostojkih polimerov na osnove bis-(1-galogenmetil-2-alliloksietoksi)-(1-galogenmetil-2-fenoksietoksi)fosfinov / O.I. Tuzhikov, O.O. Tuzhikov, B.A. Buravov, E.S. Bochkarev, T.V. Hohlova, N.V. Sidorenko, D.O. Gusev; FGBOU VO VolgGTU. - 2020.
29. Pat. 2712107 7Rossijskaya Federaciya, MPK C08G 79/04, C08F 279/06, C07F 9/00. Primenenie oligoefirakrilata (((4-((1-(2-((bis((1-galogen-3-(metakriloiloksi)propan-2-il)oksi)fosfinoksi)-3-galogenpropoksi)-3-hlorpropan-2-il)oksi)-1-galogenbutan-2-il)oksi)fosfindiil)bis(oksi))bis(3-galogenpropan-2,1-diil)bis(2-metakrilata) v kachestve monomera dlya polucheniya termo- i teplostojkih polimerov s ponizhennoj goryuchest'yu / Tuzhikov O.I., Tuzhikov O.O., Buravov B.A. i dr. zayavitel' patentoobladatel' VolgGTU (RU). - № 2019125870, . zayavl. 16.08.2019. opubl. 24.01.2020. Byul. № 3.
30. Pat. 2712116 7Rossijskaya Federaciya, MPK C08G 79/04, C07F 9/141. Primenenie oligoefirakrilata (((((((2-gidroksipropan-1,3-diil) bis (oksi)) bis (4,1-fenilen)) bis (propan-2,2-diil)) bis (4,1 -fenilen)) bis (oksi)) bis (1-galogenpropan-3,2-diil)) bis (oksi)) bis (fosfintriil)) tetrakis (oksi)) tetrakis (3-galogenpropan-2,1-diil) tetrakis (2-metilakrilata) v kachestve monomera dlya polucheniya termo- i teplostojkih polimerov s ponizhennoj goryuchest'yu / Tuzhikov O.I., Tuzhikov O.O., Buravov B.A. i dr. zayavitel' patentoobladatel' VolgGTU (RU). - № 2019126186, . zayavl. 20.08.2019. opubl. 24.01.2020. Byul. № 3.
31. Liu, H. Synthesis of a novel linear polyphosphazene-based epoxy resin and its application in halogen-free flame-resistant thermosetting systems / Liu, H., Wang, X., Wu, D. // Polymer Degradation and Stability. – 2015. Vol. 118. P. 45-58.
32. The flame retardancy and thermal stability properties of flame-retarded epoxy resins based on α -hydroxyphosphonate cyclotriphosphazene / Zhou, L. [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. Vol. 129, Is. 3. P. 1667-1678.
33. Bilalov YA.M. Modifikaciya epoksidnoj smoly ed-20 oligomerami epihlorgidrina / Bilalov YA.M. i dr. // Plasticheskie massy, 2011, № 6 – S. 28-33.
34. Pat. 2673088 Rossijskaya Federaciya, MPK C07F 9/40, C07F 9/38, C08K 5/5333. Fosforsoderzhashchie zamedliteli goreniya / Stokdejil Zakari D., Hanson Mark V. i dr. zayavitel' patentoobladatel' LENKSESS Solyushns YUEs Ink. (US). - № 2015122179, . zayavl. 29.08.2017. opubl. 22.11.2018.
35. Vliyanie fosforsoderzhashchih antipirenov na goryuchest' epoksida / Harseeva E.S., Ryazanceva V.S., Rybalko K.K. // Innovacionnye tekhnologii v mashinostroenii, obrazovanii i ekonomike, № 1-4(7). – 2018 g. – S. 28-31.
36. Issledovanie vliyaniya fosforsoderzhashchih antipirenov na goryuchest' i dielektricheskie svoystva epoksidnyh kompaundov / Kuleznev P.V., Balakin V.M. // Plasticheskie massy. - №9. – 2012. – S. 8-9.
37. Kablov, V.F. Polimernye materialy s funkcional'no-aktivnymi komponentami. Issledovaniya i tekhnologii (chast' 1): monografiya / V.F. Kablov, N.A. Kejbal; VPI (filial) VolgGTU. – Volgograd, 2018. – 406 s.
38. Kodolov V.I. Zamedliteli goreniya polimernyh materialov / V.I. Kodolov // M.: Himiya, 1980. - 274 s.
39. Weil, E.D. Synergists, adjuvants and antagonists in flame retardant systems / Weil, E.D. // Fire Retardancy of Polymeric Materials. – 1999. R. 115–145.
40. Weil, E. Additivity, synergism and antagonism in flame retardancy / Weil, E., Kuryla W.C., Papa A.J. // Flame Retardancy of Polymeric Materials. – 1975. Vol. 3. R. 185–243.
41. Koshelev, F.F. Obshchaya tekhnologiya reziny / F.F. Koshelev, A.E. Kornev, A.M. Bukanov; pod red. N.L. Marshavinoj, N.S. Molitvinov. – M.: Himiya, 1978. – 528 s.
42. Galygin, V.E. Sovremennye tekhnologii polucheniya i pererabotki polimernyh i kompozicionnyh materialov: ucheb. Posobie / V.E. Galygin, G.S. Baronin, V.P. Tarov, D.O. Zavarzhin; TGTU. – Tambov: Izdatel'stvo FGBOU VPO «TGTU», 2012. – 180 s.
43. Vliyanie gidroksosilikatov metallov na svoystva rezinovyh smesey i ih vulkanizatorov / O.O. Tuzhikov, B.A. Buravov, N.V. Sychev, M.A. Vaniev, O.I. Tuzhikov // Izvestiya VolgGTU. Vyp. 13 : mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. - Volgograd, 2014. - № 22 (149). - C. 80-84.
44. Il'icheva, E.S. Nanokompozity na osnove kauchukov i sloistyh silikatov / E.S. Il'icheva, E.M. Gotlib // Vestnik KTU. – 2011. – № 18. – S. 105 – 110.
45. Kozlov, G.V. Polimery kak prirodnye kompozity: struktura i svoystva / G.V. Kozlov, I.V. Dolbin, Jozef Richert, O.V. Stoyanov, G.E. Zaikov // Vestnik kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. – 2013. – T. 16, №22. – S. 116 – 135.
46. Lifanov, A.D. Poliuretan-stirol'nye kompozity, modifitsirovannye sloistymi silikatami / A.D. Lifanov // Kauchuk i rezina. – 2012. – №3. – S. 41 – 42.
47. SHapkina, V.YA. Issledovanie antikorrozionnyh svoystv zashchitnyh polimernyh pokrytij s napolnitelyami na osnove prirodnih silikatov / V.YA. SHapkina [i dr.] // vuzov. Himiya i himicheskaya tekhnologiya. – 2001. – T. 44, vyp. 4. – S. 141 – 143.
48. Golubeva, O.YU. Gidrotermal'nyj sintez magnievosilikatnogo montmorillonita dlya polimer-neorganicheskikh nanokompozitov / O.YU. Golubeva, E.N. Korytkova, V.V. Gusarov // ZHurnal prikladnoj himii. – 2005. – T. 78, vyp. 1. – S. 28 – 35.
49. Sloistye silikaty kak napolniteli kompozicionnyh stroitel'nyh materialov / Ivashchenko YU.G. i dr. // Tekhnicheskoe regulirovanie v transportnom stroitel'stve. – 2017. №4 (24). S.44-48.
50. Gordeeva, N.V. Vliyanie nanochastich sloistyh silikatov na svoystva vodnyh dispersij akrilatnyh sopolimerov i plenok na ih osnove / N.V. Gordeeva, I.A. Tolmachev, L.N. Mashlyakovskij, V.K. Vasil'ev // Izvestiya Sankt – Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta). – 2010. – № 14. – S. 41 – 44.
51. Strawhecker, K. Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites / K. Strawhecker, E. Manias // Chem. Mater. – 2000. – V. 12. – P. 1943 – 1946.
52. Golubeva, O. Yu. Hybrid Nanostructures Based on Layered Silicates and Nitrogen-containing Organic Compounds / O. Yu. Golubeva, O. S. Domanova, V. L. Ugolkov, and V. V. Gusarov // Russian Journal of General Chemistry. – 2007. – Vol. 77, № 2. – R. 221 – 225.
53. Golubeva, O.YU. Gidrotermal'nyj sintez magnievosilikatnogo montmorillonita dlya polimer-neorganicheskikh nanokompozitov / O.YU. Golubeva, E.N. Korytkova, V.V. Gusarov // ZHurnal prikladnoj himii. – 2005. – T. 78, vyp. 1. – S. 28 – 35.
54. Dudkin, B. N. Sintez silikata magniya termoobrabotkoj zolej i mekhanicheskoy aktivaciej tverdyh komponentov / B. N. Dudkin, O. A. Vasyutkin // ZHurnal prikladnoj himii. – 2011. – T. 84, vyp. 5. – S. 721 – 725.
55. Vliyanie temperatury sinteza na strukturu i svoystva silikatov perekhodnyh metallov / O.O. Tuzhikov, R.B. Gadzhiev, B.A. Buravov, E.S. Bochkarev, V.N. Arisova, O.I. Tuzhikov // Izvestiya VolgGTU. - Volgograd, 2017. - № 4 (199). - C. 75-82.

56. *Malamatov, A.H.* Molekulyarnye aspekty formirovaniya mezhfaznykh sloev v polimernykh nanokompozitakh s epoksidnoy matricej / A.H. Malamatov, G.V. Kozlov // *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*. – 2005. – №1. – S. 64–65.
57. *Turaev, E.R.* Vliyanie organogliny na teplostojkost' poliolefinov / E.R. Turaev, S.YU. Hashirova // *Estestvennye i tekhnicheskie nauki*. – M.: OOO «Izdatel'stvo «Sputnik +», 2010. – № 3. – S. 56–59.
58. *Zaikov, G. E.* Effektivnaya stepen' napolneniya dispersno-napolnennykh polimernykh nanokompozitov / G. E. Zaikov, O. V. Stoyanov, T. R. Deberdeev, G. V. Kozlov, A. H. Malamatov, Z. H. Afashagova // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. – 2012. – T. 15, № 5. – S. 71–73.
59. In Operando Monitoring of Dynamic Recovery in 3D-Printed Thermoset Nanocomposites by XPCS / Johnson, K.J. [et al.] // *Langmuir*. – 2019. Vol. 35, Iss. 26. P. 8758-8768.
60. Epoxy in nanotechnology: A short review / Ahmadi, Z. // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. Vol. 13. P. 445-448.
61. *Arhireev, V.P.* Siloksanovye reziny, napolnennyye sloistymi silikatami / V.P. Arhireev, M.A. Ibragimov, M.I. Demidova // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. – 2010. – № 6. – S. 194–197.
62. Preparation and properties of epoxy-terminated butadiene acrylonitrile rubber-intercalating organic montmorillonite nanocomposites / Kong, Y. [et al.] // *Polymer Bulletin*. – 2019. Vol. 76, Iss. 8. P. 3989-4002.
63. Comparative performance of carbon nanotubes and nanoclays as flame retardants for epoxy composites / Chen, J., Han, J. // *Results in Physics*. – 2019. Vol. 14. N102481.
64. *Proskuryakova, A.O.* Kompozicionnye materialy na osnove penopolietana s ispol'zovaniem kremnezemsoderzhashchih napolnitelej / *Vestnik Volgogr. gos. arhit. – stroit. un – ta. Seriya.: Str. – vo arhit.* – 2012. – Vyp. 27 (46). – S. 73–77.
65. Property of intrinsic flame retardant epoxy resin cured by functional magnesium organic composite salt and diethylenetriamine / Chengyong Gao // *Fire And Materials*. – 2016. Vol. 41, Is.2. – P. 180-192.
66. Flammability of layered silicate epoxy nanocomposites combined with low-melting inorganic ceepree glass / Wu, G.M. [et al.] // *Polymer Engineering and Science*. – 2012. Vol. 52, Is. 3. P. 507-517.
67. Dynamic mechanical properties of oil palm nano filler/kenaf/epoxy hybrid nanocomposites / Saba, N. [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2016. Vol. 124. – P. 133-138/
68. Dinamicheskij mekhanicheskij analiz otverzhdyonnykh polimernykh sistem na osnove rastvorov PVH v epoksidnoj smole / O.O. Tuzhikov, B.A. Buravov, E.S. Bochkarev, K.V. Solodovnikova, D.O. Gusev, N.V. Sidorenko, R.B. Gadzhiev, O.I. Tuzhikov // *Izvestiya VolgGTU*. – Volgograd, 2018. – № 12 (222) Noyabr'. – C. 114-126.
69. Interaction between magnesium hydroxide and micro-encapsulated red phosphorus in flame-retarded high-impact polystyrene composite / Jichun Liu [et al.] // *Fire and Materials*. – 2018. R.1–9.
70. Halogen-free flame retarded cold-mix epoxy asphalt binders: Rheological, thermal and mechanical characterization / Ru Chen [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2018. Vol. 186. P. 863-870.
71. *Bourbigot, S.* Mode of action of zinc borates in flame-retardant EVA–metal hydroxide systems / Bourbigot, S. [et al.] // *Specialty Polymer Additives: Principles and Applications*. – 2001. R. 271–292.
72. Preparation of silicon-containing flame-retardant macromolecular compatibilizer and its synergistic effects on halogen-free flame-retardant polyethylene composites / Zhang, X. [et al.] // *Fuhe Cailiao Xuebao/Acta Materiae Compositae Sinica*. – 2015. Vol. 32, Iss. 6. P. 1618-1624.
73. Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides / Zammarano, M. [et al.] // *Polymer*. – 2005. Vol. 46, Iss. 22. P. 9314-9328.
74. *Wei, J.* Epoxy/graphene nanocomposites - processing and properties: a review / Wei, J., Vo, T., Inam, F. // *RSC Advances*. – 2015. Vol. 5, Is. 90. – P. 73510-73524.

B. A. Buravov, E. S. Bochkarev, A. Al-Khamzawi, O. O. Tuzhikov, O. I. Tuzhikov

MODERN TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF ANTIPYRENE FOR POLYMER COMPOSITIONS. COMPOSITION, PROPERTIES, APPLICATION

Volgograd State Technical University

Abstract. The review presents an analysis of modern studies of the synthesis and use of fire retardants of various nature. The cited literature data show that the restrictive requirements of international and Russian legislative acts restrain the use of halogen-containing flame retardants, which determined the direction of research development towards organic compounds of phosphorus and nitrogen. The use of halogen-containing fire retardants has become possible when they are used together with inorganic fillers capable of binding toxic low-molecular products formed during combustion and pyrolysis.

Keywords: fire retardants, synthesis, oligomers, polymer compositions, fire resistance, synergism, oxygen index.