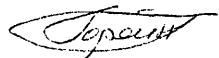


На правах рукописи

Горяйнов Игорь Юрьевич



**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ФОСФОРБОРСОДЕРЖАЩИМИ ОЛИГОМЕРАМИ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Волгоград 2006

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология полимеров и промышленная экология» Волжского политехнического института (филиала) Волгоградского государственного технического университета

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор

Шиповский Иван Яковлевич

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор

Дербишер Вячеслав Евгеньевич

кандидат технических наук,

старший научный сотрудник

Васин Владимир Павлович

Ведущая организация

Саратовский государственный

университет им. Н.Г. Чернышевского

Защита диссертации состоится 22 декабря 2006г. в 12 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.028.01 при Волгоградском государственном техническом университете, по адресу: 400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28
Отзывы на автореферат отправлять по адресу: 400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ВолгГТУ.

Автореферат разослан 17 ноября 2006 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Лукасик

Лукасик В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Гидроксилсодержащие полимеры и материалы на их основе, а также синтетические волокна, в последние годы нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Однако, обладая ценным комплексом свойств, они имеют и существенный недостаток – низкую стойкость к горению. В связи с этим все более актуальной становится проблема снижения пожароопасности указанных материалов, так как в подавляющем большинстве случаев они легко возгораются под воздействием источников открытого пламени.

К наиболее распространенным методам снижения горючести полимеров относятся: синтез элементоорганических полимеров; модификация полимеров элементоорганическими соединениями; нанесение огнезащитных покрытий на полимерные материалы. Модификация полимеров элементоорганическими соединениями является одним из наиболее перспективных методов, так как позволяет получать полимеры пониженной горючести, как на стадии синтеза, так и на стадии переработки полимеров в конечные изделия. Вследствие этого, поиск и изучение новых элементсодержащих модификаторов полимерных материалов, является актуальной задачей.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом г/б НИР “Новые многокомпонентные полимерные материалы с элементсодержащими модификаторами различной природы” (номер проекта 08.02.015) в рамках научно-технической программы Министерства образования РФ “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники”. Программа 202. Новые материалы.

Цель работы. Изучение возможности использования для модификации полимерных материалов фосфорбурсодержащих олигомеров и выявление оптимальных условий проведения модификации.

Научная новизна. Впервые проведена модификация гидроксилсодержащих полимеров, материалов на их основе и волокон с использованием фосфорбурсодержащих олигомеров. Установлена взаимосвязь параметров процесса модификации со структурой и свойствами модифицированных полимерных материалов, процессами их пиролиза, горения и коксообразования.

Практическая значимость. Проведена модификация фосфорбурсодержащими олигомерами поливинилового спирта и пленок на его основе, древесины и материалов ее переработки, полиамидного и полизэфирного волокон. Показана высокая эффективность исследованных замедлителей горения, что позволяет рекомендовать их к широкому использованию в различных областях народного хозяйства.

Новизна предложенных в работе новых технических решений подтверждена 3 патентами РФ. Результаты работы внедрены в учебный процесс подготовки специалистов по специальности 25.05.00 “Химическая технология высокомолекулярных соединений”.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены на: 5 международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести» (Волгоград,2003г.); Международных научно-практических конференциях «Динамика научных достижений» (Днепропетровск, 2004-2005г.); 3 конференции профессорско-преподавательского состава Волжского политехнического института (Волжский,2004г.); Межвузовских научно-практических конференциях студентов и молодых ученых (Волжский,2003-2005г.); 8 региональной конференции молодых исследователей Волгоградской области (Волгоград,2003г), 2 межрегиональной научно-практической конференции посвященной к 75-летию ВолгГТУ и 40-летию ВПИ (Волжский,2005г); Юбилейном смотре-конкурсе научных, конструкторских и технологических работ студентов и

молодых ученых ВолгГТУ (Волгоград,2005г), Всероссийской конференции: Индустрия наносистем и материалы (г. Москва, 2006г).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 1 статья в центральной печати и 3 патента РФ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы из 129 наименований. Работа изложена на 122 страницах машинописного текста, включая 22 таблицу и 13 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты и методы исследований

Для получения фосфорбурсодержащих олигомеров в настоящей работе использовались: борная кислота (ГОСТ 9656-75), диметилфосфит (ТУ 6.36-5763445-6-88), глицидиловый эфир метакриловой кислоты (ТУ 6-09-15-350-78)*.

Модификации полимерных материалов фосфорбурсодержащими олигомерами исследована на: пленках на основе поливинилового спирта, бумаге (ГОСТ 9694-83), хлопчато-бумажной ткани (ГОСТ 11109-74), полиамидном (ТУ 6-13-5-99), полизэфирном волокнах (ТУ 6-06-С229-90).

Надмолекулярная структура пленок модифицированного поливинилового спирта исследована с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-35CF.

Испытания модифицированных образцов проводились в соответствии с гостируемыми методиками.

2. Огнезащитная модификация поливинилового спирта фосфорбурсодержащим олигомером

Анализ литературы и информационных источников показал, что способы введения атомов фосфора в боковую цепь поливинилового спирта (ПВС) характеризуются повышенными температурами и продолжительны по времени.

*Орлова С.А. и др. ЖПХ. – 1997. - Т.70. - Вып. 10. – с. 1725-1728.

Нами установлено, что поливиниловый спирт может быть фосфорилирован в мягких условиях фосфорборсодержащим олигомером (ФБО), полученным взаимодействием борной кислоты и диметилфосфита в соотношении 1:2. Данный олигомер обладает наиболее оптимальными технологическими свойствами как огнезащитный модификатор для исследованных полимерных материалов.

Модификацию осуществляли при температурах 20-50°C концентрированным ФБО и его 5,0-20,0%-ными растворами в воде. Установлено, что в этих условиях не происходит гидролиза ФБО. В зависимости от условий модификации в ПВС удается ввести от 1,1 до 14,5% фосфора.

Фосфорилирование ПВС фосфорборсодержащим олигомером сопровождается образованием спицовых структур, что, по-видимому, свидетельствует об образовании поперечных связей в образцах модифицированных пленок поливинилового спирта за счет возникновения нерастворимых комплексных соединений по атому бора, что приводит к потере растворимости полимера в воде.

Влияние концентрации водных растворов ФБО на основные свойства ПВС исследована при модификации пленочных материалов на его основе, полученных путем отлива 5%-ных растворов полимера на стеклянную поверхность (табл. 1, 2).

Установлено, что концентрация водных растворов фосфорборсодержащего олигомера в воде, используемого для модификации, оказывает значительное влияние на свойства пленок поливинилового спирта. Результаты исследования изменения массы и содержания фосфора в пленках ПВС, в зависимости от концентрации раствора фосфорборсодержащего олигомера показывают, что чем выше концентрация ФБО, тем большую массу имеет образец пленки после модификации, при этом повышается и содержание фосфора. Установлено, что с ростом концентрации раствора

ФБО наблюдается значительное снижение водопоглощения модифицированных пленок.

Таблица 1 - Влияние концентрации водных растворов ФБО на изменение массы, содержание фосфора и водопоглощение пленок ПВС

Концентрация водных растворов ФБО, %	Изменение массы, %	Содержание фосфора, %	Водопоглощение, %
5,0	10,00	1,14	178,20
10,0	14,20	1,23	147,20
15,0	20,10	1,32	107,30
20,0	23,20	1,45	98,90
Исходная пленка ПВС	-	-	220,00

К одному из важных показателей, характеризующих огнестойкость полимеров, относится их способность к коксообразованию в процессе термоокислительной деструкции. Увеличение концентрации водных растворов ФБО приводит к увеличению коксового остатка при пиролизе и снижению горючести модифицированных образцов, что подтверждается результатом определения кислородного индекса (КИ), а также изменению физико-механических свойств модифицированных пленок.

Так, при увеличении концентрации фосфорборсодержащего олигомера прочность при разрыве пленок ПВС монотонно возрастает с 9,50 МПа до 39,86 МПа. При этом относительное удлинение модифицированных пленок с увеличением концентрации раствора ФБО снижается до 4,0%.

Таблица 2 - Влияние концентрации водных растворов ФБО на коксовый остаток, КИ и физико-механические свойства пленок ПВС

Концентрация водных растворов ФБО, %	Коксовый остаток, %			Кислородный индекс, %	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %
	300°C	400°C	500°C			
Исходный образец ПВС	46,8	4,9	1,5	22,4	9,50	64,0
5,0	56,4	9,8	7,6	26,7	13,52	17,2
10,0	68,0	14,6	10,3	29,8	14,98	12,1
15,0	89,8	29,9	21,0	32,5	21,59	6,7
20,0	92,3	51,0	27,6	33,2	39,86	4,0

3. Огнезащитная модификация поливинилового спирта фосфорборсодержащим метакрилатом

Установлено, что наряду с фосфорборсодержащим олигомером, ПВС может быть фосфорилирован в мягких условиях фосфорборсодержащим метакрилатом, полученным взаимодействием фосфорборсодержащего

олигомера с глицидиилметакрилатом. Модификацию ПВС осуществляли путем добавления к 5%-му раствору ПВС различного количества ФБМ от массы ПВС, с последующим нанесением полученных растворов на стеклянную поверхность и выдержкой при комнатной или повышенных температурах до образования пленок.

С целью определения огнезащитной эффективности данного модификатора проведены исследования по изучению влияния количества ФБМ в модифицированных пленках ПВС на их водопоглощение, содержание фосфора и физико-механические показатели. Результаты исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3-Влияние количества ФБМ на водопоглощение, содержание фосфора и физико-механические свойства пленок ПВС

Количество ФБМ от массы ПВС, %	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Водопоглощение, %	Содержание фосфора, %
Исходный ПВС	9,51	64,20	20,51	-
8,0	20,63	12,32	235,20	0,80
16,0	18,82	15,03	240,12	0,87
32,0	8,25	114,25	242,41	0,95
48,0	7,23	127,50	246,53	1,12
64,0	7,17	145,53	247,60	1,25

Исследование прочности при разрыве модифицированных образцов показали, что увеличение количества ФБМ в составе пленок ПВС до 8% приводит к увеличению прочности при разрыве в 2,1 раз, а с дальнейшим увеличением количества ФБМ к снижению прочности до 7,17 МПа. При этом наблюдается обратная зависимость изменения относительного удлинения. Это свидетельствует о том, что с увеличением количества ФБМ в составе пленок ПВС они становятся более эластичными, при этом их водопоглощение увеличивается более, чем в 10 раз.

Определено, что увеличение количества ФБМ в пленках ПВС приводит к увеличению коксового остатка и снижению горючести модифицированных образцов, что подтверждается результатом определения кислородного индекса (табл. 4).

Таблица 4 - Влияние количества ФБМ на коксовый остаток и КИ модифицированных пленок ПВС

Количество ФБМ от массы ПВС, %	Коксовый остаток, %			Кислородный индекс
	300°C	400°C	500°C	
Исходный образец ПВС	46,8	4,9	1,5	22,4
8,0	65,0	12,6	9,3	24,5
16,0	87,7	26,9	19,0	27,8
64,0	90,8	48,0	24,6	30,1

Термостатирование модифицированных пленок ПВС оказывает значительное влияние на их прочность при разрыве, относительное удлинение и водопоглощение. Термостатирование вели при 60°C в течение 2 - 6 часов. Увеличение температуры выше 60°C и времени более 6 часов практически не сказывается на свойствах пленок ПВС (табл. 5).

Таблица 5 - Влияние времени термостатирования и количества ФБМ на водопоглощение и физико-механические свойства модифицированных пленок ПВС

Количество ФБМ от массы ПВС, %	Прочность, МПа			Относительное удлинение, %			Водопоглощение, %		
	2ч	4ч	6ч	2ч	4ч	6ч	2ч	4ч	6ч
	16,0	19,8	17,0	14,5	11,0	9,0	7,0	249,0	190,1
32,0	8,4	7,0	5,5	115,0	102,5	88,7	238,0	117,8	116,9
64,0	7,2	7,1	7,0	145,2	140,0	138,2	237,5	80,0	79,6

По результатам проведенных исследований выявлено, что увеличение времени термостатирования и количества ФБМ в составе пленок приводит к уменьшению прочности при разрыве, относительного удлинения и водопоглощения. Это, по-видимому, объясняется тем, что при термостатировании происходит увеличение неоднородности структуры и появление новых фазовых образований, что приводит к ухудшению физико-механических свойств. Уменьшается также и водопоглощение с увеличением времени термостатирования и количеством ФБМ в композиции, что связано с образованием пространственно сшитого полимера при полимеризации фосфорсодержащего метакрилата. Кроме того, достигнутый результат может быть связан с формированием полувзаимопроникающих сеток и особенностями межфазного взаимодействия линейного термопластичного полимера (ПВС) и пространственно сшитого полимера, образующегося при полимеризации полифункционального олигомера (ФБМ).

На рис.1-3 представлены микрофотографии поверхности пленок ПВС. Из которых следует, что в результате их модификации наблюдается изменение надмолекулярной структуры. Надмолекулярная структура исходной пленки ПВС характеризуется слабоконтрастной однородностью структуры. В то время как на микрофотографии пленки ПВС модифицированной ФБМ надмолекулярная структура имеет неоднородный характер, за счет появления более светлых участков, характерных для областей обогащенных фосфором. В случае модификации пленок ПВС ФБО наблюдается более однородная структура.

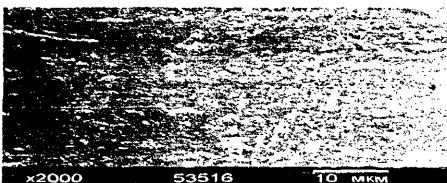


Рис.1 РЭМ снимки пленок поливинилового спирта



Рис.2 – РЭМ снимки пленок поливинилового спирта модифицированные ФБМ

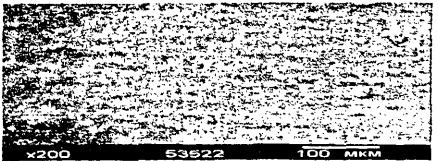


Рис.3 – РЭМ снимки пленок поливинилового спирта модифицированные ФБО

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно констатировать, что фосфорсодержащий метакрилат и фосфорборсодержащий олигомер с одной стороны, являются эффективными

замедлителями горения поливинилового спирта, а с другой модификаторами надмолекулярной структуры.

4 Огнезащитная модификация древесины и материалов ее переработки

Горючесть древесины лиственных пород может быть в значительной степени снижена путем ее модификации фосфорбурсодержащими олигомерами, которую проводили по оксиметильным группам макромолекул целлюлозы.

С целью определения огнезащитной эффективности фосфорбурсодержащих олигомеров и оптимальных условий модификации древесины проведены исследования по изменению массы образцов после модификации, водопоглощения, стойкости к термоокислительной деструкции и кислородного индекса.

Установлено, что значительное увеличение массы образцов древесины происходит во временном интервале от 2 до 24 часов. Кроме того, приданье повышенной стойкости к горению образцам древесины обеспечивается уже при их поверхностной обработке, что подтверждается определением их огнестойкости древесины методом огневой трубы в соответствии с ГОСТом 16363-98 (табл. 6 и 7).

Таблица 6 - Влияние времени модификации на изменение массы древесины

Концентрация растворов ФБО, ФБМ, %	Изменение массы, %							
	2ч	4ч	6ч	8ч	10ч	24ч	48ч	72ч
100,0%ФБО	2,87	5,96	8,64	11,44	14,8	34,98	36,87	36,91
50,0%ФБМ	2,54	5,42	7,67	10,8	13,9	31,2	34,98	35,01

Таблица 7 - Влияние концентрации растворов ФБО и ФБМ на огнестойкость образцов древесины

№ образца	Концентрация растворов ФБО, ФБМ, %	Масса до испытания, г	Масса после испытания, г	Потеря массы, г	Замечание
1	100,0% ФБО	96,5	87,0	9,84	Затухают
2	50,0% ФБМ	104,2	85,3	18,14	Затухают

В соответствии с данным ГОСТом 16363-98, модифицированные образцы древесины могут быть отнесены к трудно воспламеняющимся

материалам. Эти данные согласуются с результатами исследования кислородного индекса и стойкости к термоокислительной деструкции.

Таблица 8 - Влияние концентрации растворов ФБО, ФБМ на кислородный индекс образцов древесины

№ образца	Концентрация растворов ФБО, ФБМ, %	Кислородный индекс
1	100,0%ФБО	53,0
2	50,0%ФБМ	53,0
3	Исходный образец древесины	23,5

Таблица 9 - Влияние концентрации растворов ФБО, ФБМ на коксовый остаток образцов древесины при термоокислительной деструкции

Концентрация водных растворов ФБО, ФБМ, %	Коксовый остаток, %		
	200°C	400°C	600°C
25,0ФБО	52,9	40,4	11,1
50,0 ФБО	55,9	48,2	25,5
75,0 ФБО	60,1	52,4	33,4
100,0ФБО	74,1	55,2	35,1
12,5ФБМ	49,1	39,1	7,2
25,0 ФБМ	52,1	42,3	11,3
37,5ФБМ	58,1	47,2	18,7
50,0 ФБМ	60,1	50,2	28,1
Исходный образец древесины (береза)	32,8	21,2	-

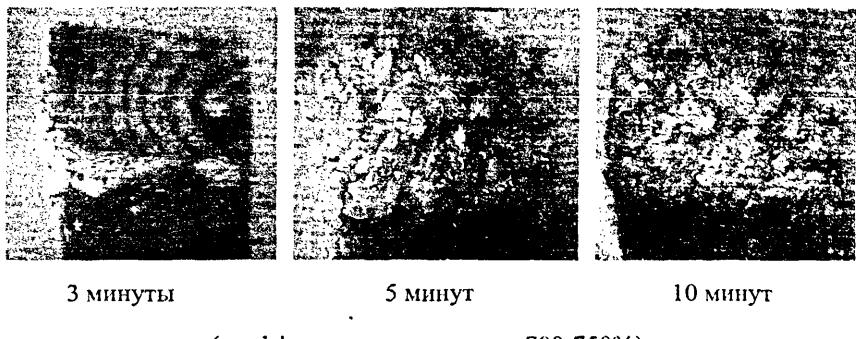
Из таблиц 8 и 9 видно, что огнезащитная модификация образцов древесины фосфорбурсодержащими олигомерами приводит к увеличению кислородного индекса до 53, и к увеличению, как и в случае модификации поливинилового спирта величины коксового остатка. При этом, основные физико-механические показатели образцов древесины практически не изменяются, а водопоглощение снижается (табл. 10).

Таблица 10 - Влияние концентрации растворов ФБО, ФБМ на физико-механические свойства и водопоглощение образцов древесины

Концентрация растворов ФБО, ФБМ, %	Предел прочности, МПа			Твердость, Н/мм ²	Водопоглощение, %
	При статическом изгибе	При сжатии вдоль волокон	При растяжении вдоль волокон		
25%ФБО	107,1	52,6	136,1	45,1	20,54
50%ФБО	107,8	52,9	136,7	45,4	14,8
75%ФБО	108,4	53,8	137,7	45,7	11,86
100%ФБО	110,2	55,6	138,2	46,0	10,01
12,5%ФБМ	106,9	53,1	134,2	45,1	17,82
25 %ФБМ	107,1	53,1	135,6	45,5	13,12
37,5 %ФБМ	108,1	53,8	135,7	46,2	11,44
50 %ФБМ	108,8	54,1	136,2	46,7	10,78
Исходный	109,5	54,0	136,5	46,3	26,2

Протекание взаимодействия ФБО с древесиной аналогично взаимодействию ФБО с ПВС.

Образование коксовой шапки на поверхности модифицированных образцов древесины под воздействием пламени, с течением времени представлено на рис.4.



(коэффициент вспучивания 700-750%)

Рис.4– Образование коксовой шапки

Наряду с огнезащитной модификацией древесины, нами исследовалась модификация бумаги и ткани растворами фосфорбурсодержащих олигомеров. При модификации указанных материалов, водными растворами ФБО и ФБМ происходит гидролиз макромолекулы целлюлозы по 1,4-β-глюкозидным связям, по-видимому, из-за кислого характера растворов фосфорбурсодержащих олигомеров. Для предотвращения гидролиза в случае модификации раствором ФБО, исходные образцы предварительно обрабатывались растворами поливинилового спирта концентрацией 2,5, 5,0, и 10,0% и сушились при комнатной температуре до постоянной массы, а в случае модификации раствором ФБМ, образцы обрабатывались предварительно смешанными растворами поливинилового спирта с концентрацией 2,5, 5,0, 10,0% с водными растворами ФБМ с концентрацией от 10,0% до 25,0%.

Выявлено, что с ростом концентрации водных растворов ПВС и фосфорборсодержащих олигомеров значительно повышается стойкость образцов к термоокислительной деструкции (табл. 11, 12).

Таблица 11 - Влияние концентрации водных растворов ПВС и ФБО на стойкость к термоокислительной деструкции образцов бумаги и ткани

Концентрация водных растворов ПВС, ФБМ, %	Изменение массы, %					
	Бумага			Ткань		
	200°C	300°C	400°C	200°C	300°C	400°C
Исходный образец	95.9	96.7	98.6	92.2	94.7	97.6
2.5%ПВС+5%ФБО	21.0	69.7	83.3	6.7	67.4	77.6
2.5%ПВС+15%ФБО	14.6	71.2	93.5	9.4	68.5	86.2
5%ПВС+5%ФБО	27.5	65.2	74.8	8.6	46.7	74.2
5%ПВС+15%ФБО	37.5	97.1	97.4	8.8	49.3	75.1
10%ПВС+5%ФБО	69.4	72.9	77.8	8.0	37.8	68.6
10%ПВС+15%ФБО	54.2	65.2	67.8	8.5	41.7	69.9

Время пиролиза – 40 мин.

Таблица 12 - Влияние концентрации водных растворов ПВС и ФБМ на стойкость к термоокислительной деструкции образцов бумаги и ткани

Концентрация водных растворов ПВС, ФБО, %	Изменение массы, %					
	Бумага			Ткань		
	200°C	300°C	400°C	200°C	300°C	400°C
2.5%ПВС+15%ФБО	14.8	64.6	93.6	12.3	51.6	65.2
2.5%ПВС+25%ФБО	14.7	65.2	92.1	11.8	58.5	60.9
5%ПВС+15%ФБО	11.2	55.7	87.4	16.3	55.6	70.3
5%ПВС+25%ФБО	15.2	62.3	86.7	15.1	52.3	60.1
10%ПВС+15%ФБО	14.8	60.3	75	22.3	70.1	72.3
10%ПВС+25%ФБО	12.5	58.7	72.3	18.7	64.5	68.6
Исходный образец	95.9	96.7	98.6	92.2	94.7	97.6

Время пиролиза – 40 мин.

Кроме того, огнезащитная модификация образцов раствором ПВС с последующей обработкой раствором ФБО приводит к увеличению прочностных показателей бумаги с 3,25 до 4,11 МПа, но снижению прочностных показателей ткани с 2,03 до 1,12 МПа. Модификация смешанными растворами ПВС с ФБМ образцов бумаги и ткани, не оказывает значительного влияния на их прочностные показатели. Установлено, что после обработки образцов бумаги и ткани указанными выше составами наблюдается снижение их водопоглощения.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что исследованные фосфорборсодержащие олигомеры, являются эффективными замедлителями горения для материалов на основе целлюлозы.

5. Огнезащитная модификация синтетических волокон фосфорбурсодержащим метакрилатом

Фосфорбурсодержащий метакрилат может быть использован в качестве ингибитора горения полиамидных и полиэфирных волокон. Модификацию проводили 50,0% водным раствором ФБМ, предварительно нейтрализованным раствором аммиака до pH 6-7. Для инициирования полимеризации ФБМ и прививки на волокна в раствор олигомера вводился инициатор - персульфат натрия в количестве 1,0%, 1,5% и 5,0% от массы ФБМ. Модификацию образцов полиамидного и полиэфирного волокон растворами вели в течение 15 минут при комнатной температуре и далее сушили до постоянной массы.

Влияние количества инициатора на изменение массы после модификации, водопоглощение, прочность при разрыве, относительное удлинение и стойкость к термоокислительной деструкции модифицированных волокон представлены в таблицах 13 и 14.

Анализируя полученные данные, можем отметить, что с увеличением количества инициатора модифицированные волокна обладают лучшими физико-механическими показателями. Так, при введении инициатора в количестве 5,0% от массы ФБМ разрывная нагрузка полиамидного волокна увеличивается с 18,9 кгс до 32,0 кгс. Кроме того, модифицированные волокна проявляют большую стойкость к термоокислительной деструкции. Наличие значительного коксового остатка 74,0% при 300°C и 13,3% при 600°C у полиамидного волокна, и 87,1 при 300°C и 22,4% при 600°C у полиэфирного волокна, свидетельствует об эффективном действии данного олигомера, как катализатора коксообразования при термоокислительной деструкции исследованных волокон.

Исследование горения модифицированных волокон показало, что при воздействии на них источников открытого пламени и последующего его удаления происходит самозатухание.

Таблица 13 - Влияние количества инициатора в растворе ФБМ на коксовый остаток и физико-механических свойства образцов полiamидного и полизифирного волокон

№ образца	Количество инициатора, %	Разрывная нагрузка, кгс	Удлинение, мм	Относительная разрывная нагрузка, кгс/текс	Коксовый остаток, %	
					300°C	600°C
Полiamидное волокно						
1	Исходный образец	18,9	18,3	44,0	-	-
2	1,0	30,0	44,0	49,5	52,0	11,0
3	1,5	31,0	37,0	54,6	63,0	12,5
4	5,0	32,0	31,7	62,3	74,0	13,3
Полизифирное волокно						
5	Исходный образец	20,0	16,0	49,9	10,0	1,0
6	1,0	26,0	15,0	54,6	75,2	20,0
7	1,5	25,9	15,0	54,3	86,1	20,6
8	5,0	25,6	16,0	52,8	87,1	22,4

Таблица 14 - Влияние количества инициатора в растворе ФБМ на изменение массы и водопоглощение полiamидного и полизифирного волокон

№ образца	Количество инициатора, %	Масса исходного волокна, г	Масса обработанного волокна, г	Изменение массы, %	Водопоглощение, %
Полiamидное волокно					
1	Исходный образец	0,0116	0,0126	-	9,0
2	1,0	0,1394	0,2072	49,0	79,6
3	1,5	0,1380	0,2067	50,0	84,9
4	5,0	0,1352	0,2048	51,5	87,3
Полизифирное волокно					
5	Исходный образец	0,0354	0,0378	-	7,0
6	1,0	0,2176	0,3132	44,0	43,0
7	1,5	0,2130	0,2918	37,0	59,0
8	5,0	0,2092	0,2850	36,0	61,0

Таким образом, огнезащитная модификация полiamидного и полизифирного волокон фосфорбурсодержащим метакрилатом значительно улучшает их физико-механические показатели и огнестойкость.

ВЫВОДЫ

- Проведена модификация полимерных материалов с использованием фосфорбурсодержащих олигомеров, обеспечивающая придаание им повышенной огнестойкости и улучшение ряда других свойств.
- Исследована огнезащитная модификация пленок поливинилового спирта фосфорбурсодержащими олигомерами, показано влияние модификации на их основные физико-механические и физико-

химические свойства. Выявлено, что огнезащитная модификация обеспечивает повышение огнестойкости и термостойкости пленок поливинилового спирта, о чем свидетельствует увеличение кислородного индекса в 1,5 раза и коксового остатка на 28,0%.

3. Изучена надмолекулярная структура пленок поливинилового спирта модифицированных фосфорбурсодержащими олигомерами.
4. Исследованы закономерности огнезащитной модификации лиственных пород древесины водными растворами фосфорбурсодержащих олигомеров, эффективность которых, как ингибиторов горения подтверждена увеличением коксового остатка на 30% при термоокислительной деструкции, и кислородного индекса в 2 раза.
5. Установлено, что при модификации бумаги и хлопчато-бумажной ткани водными растворами фосфорбурсодержащих олигомеров значительно повышается стойкость к горению указанных материалов, обеспечивается увеличение физико-механических показателей бумаги, в случае модификации ФБО, и сохранение прочностных показателей бумаги и ткани – в случае модификации ФБМ.
6. Установлены основные закономерности огнезащитной модификации полиамидного и полиэфирного волокон фосфорбурсодержащим метакрилатом. Определена степень влияния данного олигомера на основные свойства волокон.

Основные публикации по теме диссертации

1. Шиповский И.Я., Тужиков О.И., Дхайбе М.Х., Бондаренко С.Н., Горяйнов И.Ю. Разработка полимерных материалов пониженной горючести на основе ПВС с использованием принципа взаимопроникающих сеток. / Сб. матер. Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести» г.Волгоград 2003. с.26-27.
2. Шиповский И.Я., Тужиков О.И., Бондаренко С.Н., Горяйнов И.Ю. Способ огнезащитной модификации бумаги и ткани и определение

- основных свойств. Известия ВолгГТУ Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов, 2004, выпуск 1, №2 с. 105-109.
3. Шиповский И.Я., Бондаренко С.Н., Горяйнов И.Ю. Огнезащитная модификация бумаги. / Сб. матер. Международной научно-практической конференции «Динамика научных достижений» Днепропетровск 2004, Том 68, с.59.
 4. Шиповский И.Я., Бондаренко С.Н., Горяйнов И.Ю. Огнезащитная модификация поливинилового спирта фосфорборсодержащим метакрилатом./ Сб. трудов профессорско-преподавательского состава ВПИ, www.volpi.ru.
 5. Шиповский И.Я., Бондаренко С.Н., Горяйнов И.Ю. Огнезащитная модификация поливинилового спирта и целлюлозных материалов фосфорборсодержащими олигомерами. / Сб. матер. 8 региональной конференции молодых исследователей Волгоградской области, г.Волгоград, 2003. с.31.
 6. Шиповский И.Я., Бондаренко С.Н., Горяйнов И.Ю., Ананьева Г.Н. Кинетика модификации поливинилового спирта фосфорборсодержащими олигомерами. / Сб. матер. межвузовской научно-практической конференции студентов и молодых ученых» г.Волжского, 2003, ч. 3, с.54.
 7. Шиповский И.Я., Бондаренко С.Н., Горяйнов И.Ю. Огнезащитная модификация древесины. / Сб. матер. Международной научно-практической конференции Днепропетровск 2005.- Том 47, с.20.
 8. Шиповский И.Я., Бондаренко С.Н., Горяйнов И.Ю. Исследование пиролиза древесины, обработанной огнезащитными составами./ Сб. матер.2 Межрегиональной научно-практической конференции “Взаимодействие научно-исследовательских подразделений промышленных предприятий и вузов по повышению эффективности управления и производства”, Волжский 2005.- с.124.

9. Шиповский И.Я., Бондаренко С.Н., Горяйнов И.Ю., Виноградова Н.А. Огнезащитная модификация полиамидной нити фосфорсодержащим метакрилатом./ Сб. матер. Юбилейного смотра-конкурса научных, конструкторских и технологических работ студентов ВолГТУ, Волгоград 2005, с.89.
- 10.Шиповский И.Я., Бондаренко С.Н., Горяйнов И.Ю., Виноградова Н.А. Фосфорсодержащий метакрилат как ингибитор горения полиамидного волокна./ Сб. матер. 11 межвузовской научно-практической конференции студентов и молодых ученых г.Волжского, 2005, с.60.
- 11.Бондаренко С.Н., Горяйнов И.Ю., Кейбал Н.Л. Разработка новых пропиточных составов для модификации синтетических волокон./ Сб. матер. Всероссийской конференции: Индустрия наносистем и материалы г. Москва, 2006, с.122.
- 12.Патент РФ 2254341 С1 С08 В 15/05.. Способ получения модифицированных целлюлозных материалов. Шиповский И.Я., Бондаренко С.Н., Тужиков О.И., Горяйнов И.Ю. Опубл. 20.06.05.
- 13.Патент РФ 2254327 С1 С07 С 69/54, С07 F 9/40, С09 K 21/12, С08 L 29/04, С07 F 5/02, С08 G 79/04. Фосфорсодержащий метакрилат в качестве ингибитора горения пленочных материалов на основе поливинилового спирта. Шиповский И.Я., Бондаренко С.Н., Тужиков О.И., Горяйнов И.Ю. Опубл. 20.06.05.
- 14.Патент РФ 2278874 С2 С08F 116/06, С09K 21/12, С09 K 21/12. Способ получения модифицированных пленок поливинилового спирта. Шиповский И.Я., Бондаренко С.Н., Тужиков О.И., Горяйнов И.Ю. Опубл. 27.06.06.

Подписано в печать 15.11.2006г. Заказ №841. Тираж 100 экз. Печ.л. 1,0.
Формат 60 x 84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Типография “Политехник”
Волгоградского государственного технического университета.
400131, Волгоград, ул. Советская, 35.