

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Germantas Skiparis

**POLIVINILO ALKOHOLIO, PASIŽYMINČIO  
ANTIPIRENINĖMIS SAVYBĖMIS, SINTEZĖ**

Baigiamasis magistro darbas

**Vadovas**

Prof. Dr. Gintaras Buika

**Kaunas, 2017**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**POLIVINILO ALKOHOLIO, PASIŽYMINČIO  
ANTIPIRENINĖMIS SAVYBĖMIS, SINTEZĖ**

Baigiamasis magistro darbas  
**Taikomoji chemija (kodas 621F10003)**

**Vadovas**

(parašas) Prof. dr. Gintaras Buika  
(data)

**Recenzentas**

(parašas) Doc. dr. Joana Bendoraitienė  
(data)

**Darbą atliko**

(parašas) Germantas Skiparis  
(data)

**Kaunas, 2017**



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Germantas Skiparis

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 621F10003)

„Polivinilo alkoholio, pasižyminčio antipireninėmis savybėmis, sintezė“

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

20\_\_ m. \_\_\_\_\_ mėn. \_\_ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Germanto Skipario** baigiamasis darbas tema „\_\_\_\_\_“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

\_\_\_\_\_  
(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

\_\_\_\_\_  
(parašas)

## Turinys

Įvadas .....	8
1. Literatūros apžvalga .....	9
1.1. Degimo proceso inhibavimo metodai .....	9
1.1.1. Laisvųjų radikalų susidarymo inhibavimas.....	9
1.1.2. Šiluminės energijos išsklaidymas.....	11
1.1.3. Deguonies koncentracijos sumažinimas.....	11
1.1.4. Apsauginio barjero generavimas .....	12
1.2. Polimerų degimo sumažinimas. ....	13
1.2.1. Antipireno priedo įmaišymas į polimero mišinį.....	13
1.2.1.1. Metalų hidroksidai .....	13
1.2.1.2. Halogenjunginiai .....	14
1.2.1.3. Melamino junginiai .....	15
1.2.1.4. Fosforo junginiai .....	16
1.2.2. Antipireno cheminis prijungimas į polimero makromolekulę polimerizacijos metu. 18	
1.2.3. Polimeraloginiai kitimai.....	20
1.3. Apibendrinimas .....	22
2. Medžiagos ir tyrimų metodai. ....	23
2.1. Naudotos medžiagos .....	23
2.2. Tyrimų metodai .....	25
2.2.1. Polimeraloginių kitimų reakcijos .....	25
2.2.2. Junginių analizės metodai .....	30
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	35
3.1. Polimeraloginių kitimų reakcijos. ....	35
3.2. Junginių IR spektrinės analizės rezultatai. ....	42
3.3. Terminės analizės rezultatai .....	52
4. Išvados .....	81
5. Literatūros sąrašas .....	82

Skiparis, Germantas. Polivinilo alkoholio, pasižyminčio antipireninėmis savybėmis, sintezė. Magistro baigiamasis darbas / Prof. dr. Gintaras Buika; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, chemija

Reikšminiai žodžiai: antipirenai; anglies liekana; polivinilo alkoholis; fosforolizė.

Kaunas, 2017. 83 p.

## SANTRAUKA

Antipireninėmis savybėmis pasižymintis polivinilo alkoholis buvo gautas atliekant įvairių polivinilo alkoholio kopolimerų fosforolizę. Fosforolizuoto polivinilo alkoholio savybės buvo iširtos cheminės analizės, termogravimetrinės analizės, diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodais. Polimerų terminės destrukcijos produktai iširti dujų chromatografijos – masių spektrometrijos metodu.

Nustatyta, kad didėjant fosforo kiekiui polivinilo alkoholyje, didėja anglies liekanos kiekis kaitinimo metu tiek inertinėje, tiek oksidacinėje aplinkoje, dėl fosfato grupės katalizuojamų tinklinimosi reakcijų. Vykiant fosforolizę didesnėje, nei 100 °C temperatūroje, gaunami fosforolizės produktai pasižymintys mažu fosforo kiekiu, dėl vykstančios dehidrinimo reakcijos. Termogravimetrinės analizės metodu nustatyta, kad fosforolizuoto polivinilo alkoholio terminis skilimas vyksta dvejomis pakopomis. Pirmojoje skilimo pakopoje vyksta fosfato grupės katalizuojama dehidratacija, kurios reakcijos temperatūra priklauso nuo fosfato grupės koncentracijos medžiagoje: kuo didesnė koncentracija, tuo dehidratacijos reakcija prasideda žemesnėje temperatūroje. Antroje skilimo pakopoje vyrauja masės mažėjimas dėl makromolekulių terminės destrukcijos procesų.

Skiparis, Germantas. SYNTHESIS OF POLYVINYL ALCOHOL WITH FLAME RETARDANCY PROPERTIES: Master's thesis in Applied Chemistry / supervisor assoc. prof. Gintaras Buika. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area in: Physical Sciences, Chemistry.

Key words: flame retardants; char yield; polyvinyl alcohol; phosphorolysis.

Kaunas, 2017, 83 p.

## SUMMARY

Synthesis of polyvinyl alcohol with flame retardancy properties was achieved by phosphorolysis reaction of various copolymers of polyvinyl alcohol. Phosphorylated polyvinyl alcohol properties was investigated with chemical analysis, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry methods. Decomposition products of polymers thermal degradation was investigated with gas chromatography mass spectrometry method.

It was determined that by increasing phosphorus content in phosphorylated polyvinyl alcohol the char yield during heating in inert and oxidative environment is increased as well due to phosphate catalysed crosslinking reactions. It was found that in higher than 100 °C temperature during phosphorolysis reaction the obtained products had a lower phosphorus content due to ongoing dehydrogenation reactions. Phosphorylated polyvinyl alcohol thermal decomposition occurs in two steps. In the first step phosphate groups catalyzes dehydration reactions. Their temperature depends on phosphate groups concentration in the material: the higher the concentration, the lower temperature needs to be to start dehydration reaction. The second step of decomposition showed weight loss due to macromolecules thermal destruction reactions.

## Santrumpų sąrašas

ATH – Aliuminio trihidratas.

MDH – Magnio hidroksidas.

MC – Melamino cianuratas.

BADGE – Bisfenolio A diglicidilo eteris.

DDS – 4,4-diaminodifenilo sulfonas

DOPO - 9,10-dihidro-9-oksa-10-fosfafenantreno-10-oksidas

LOI - Limituojamo deguonies indeksas.

PVA – Polivinilo alkoholis

IR - Infraraudonųjų spindulių analizės spektroskopija

TGA - Termogravimetrinė analizė

DSK - Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

EDTA - Etilendiaminotetraacetato natrio druska

P<sub>%</sub> - Fosforo kiekis.

PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> % - Fosfato kiekis.

N<sub>R</sub> - Rūgščių skaičius.

N<sub>H</sub> - Hidrolizės skaičius.

## Įvadas

21-ajame amžiuje natūralios ir sintetinės polimerinės medžiagos yra vis plačiau vartojamos įvairiose srityse. Tačiau šių polimerų degumas yra labai didelė problema, nes yra sunaikinamas turtas ir žmonių gyvybės, todėl yra didelis poreikis sumažinti šių junginių degumą. Antipirenų naudojimas siekiant sumažinti polimerų degumą, dūmų išsiskyrimą bei nuodingų dujų atpalaidavimą yra privalomas ir daugelyje šalių reglamentuojamas [1], jei polimeras bus naudojamas, kaip pastatų konstrukcinė medžiaga ar elektronikos komponentas (izoliatorius) ir, svarbiausia, jeigu bus naudojamas transporto pramonėje. Pavyzdžiui, aeronautikos pramonėje polimerų kompozitai naudojami metalinėms dalims pakeisti, taip pat siekiant sumažinti konstrukcijų svorį, todėl tokie polimerų kompozitai turi pasižymėti termo-oksidaciniu stabilumu, mažu degumu, mechaninių savybių išlaikymu aukštose temperatūrose bei maža korozija. Tokiam polimerų kompozitui privalu parinkti tokį antipireną, kad būtų išsaugomos reikalingos savybės [2]. Tačiau svarbiausia sąlyga antipirenam, kurie bus naudojami namų apyvokos polimerams apdirbti, yra nekenksmingumas. Todėl yra atlikta daug tyrimų siekiant nustatyti antipirenų kenksmingumą, kad būtų galima juos naudoti namų apyvokos polimerams.

Nors šiuo metu yra sukurta daug įvairių antipirenų, rinkoje esantys polimerų gaminiai nėra antipirenais apsaugoti. To priežastis – kaina. Siekiant sumažinti polimerų degumą, kartais tenka pridėti net 50 % antipireno, todėl tokio polimero kaina labai padidėja. Dėl šios priežasties, yra būtinybė surasti ypač pigius metodus polimerų degumui sumažinti.

**Darbo tikslas** – susintetinti antipireninėmis savybėmis pasižyminčius polivinilo alkoholio kopolimerus ir ištirti gautų kopolimerų savybes.

Šiam tikslui pasiekti buvo iškelti šie uždaviniai:

- Atlikti literatūros analize apie liepsnos slopinimo mechanizmus ir polimerų degumo sumažinimą.
- Atlikti įvairių markių polivinilo alkoholio fosforolizę ir atlikti fosforolizės produktų kokybinę analizę.
- Atlikti fosforolizės produktų cheminę analizę.
- Ištirti fosforolizės produktų termines savybes.
- Ištirti fosforolizės produktų terminio skaldymo metu susidarancius junginius.

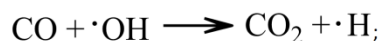
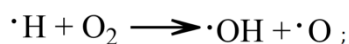
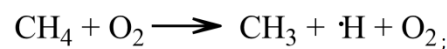


# 1. Literatūros apžvalga

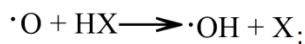
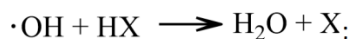
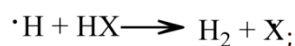
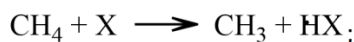
## 1.1. Degimo proceso inhibavimo metodai

### 1.1.1. Laisvųjų radikalų susidarymo inhibavimas

Norint sukurti efektyvų antipireną, svarbu suprasti, kokie procesai vyksta liepsnos zonoje. Manoma [3], kad dujinio kuro degimas vyksta pagal šį laisvųjų radikalų susidarymo mechanizmą:



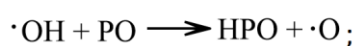
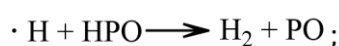
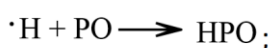
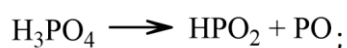
Vandenilio, hidroksilo, deguonies radikalai sukelia grandines reakcijas ir dalyvauja daugelyje reakcijų liepsnos zonoje. Tokiu būdu yra katalizuojami liepsnos zonoje esančių medžiagų oksidaciniai procesai, kurių metu išsiskiria šilumos energija. Šiluminės energijos išsiskyrimas katalizuoja makromolekulių destrukciją ir generuoja kurą į liepsnos zoną, tokiu būdu vyksta nepertraukiamas medžiagos degimas iki kol nesunaudojamas degimo procesui palaikyti visas kuras. Siekiant sulėtinti oksidaciją ir kartu šilumos išsiskyrimą, būtina slopinti laisvųjų radikalų susiformavimą. Liepsnos slopinimas panaudojant halogenus paaiškinamas radikalų neutralizavimo teorija, kada halogenas (X) įsiterpia radikalų susiformavimo metu ir sureaguoja su susidariusiais laisvaisiais radikalais. Būtent susidaręs HX suriša laisvuosius radikalus į nereaktyvius junginius pagal tokį reakcijos mechanizmą:



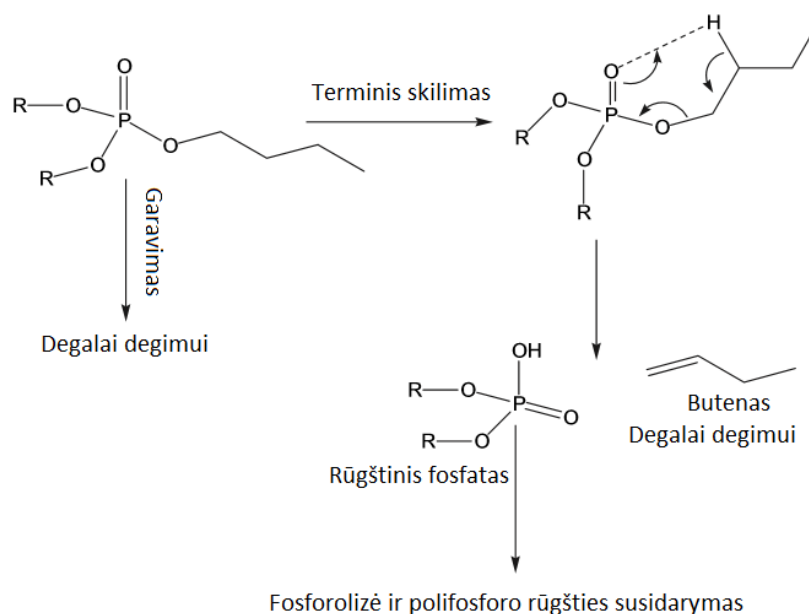
Kaip matyti iš reakcijų lygčių, aktyvūs radikalai yra rekombinuojami ir pakeičiami daug mažiau aktyviais halogenų radikalais, todėl žymiai sumažėja išsiskiriančios energijos kiekis. Siekiant padidinti halogenų efektyvumą, būtina didinti halogenų difuziją į liepsnos zoną. Stibio oksidas pasižymi sinerginiu efektu kai kompozicijose yra halogenų, nes degimo metu susidaro lakūs stibio oksihalogenidai (SbOX), kurie lengvai difunduoja į liepsnos zoną [3].

Nors halogenai yra labai veiksmingi inhibuojant laisvųjų radikalų susidarymą, tačiau halogenų junginiai yra toksiški, ypač gaisro metu išsiskiriantys stibio oksihalogenidai, bet ir gaisro metu susidarantys vandenilio halogenidai reaguoja su aplinkoje esančiais metalais, pavyzdžiui, metalinėmis pastatų konstrukcijomis. Tai jas mechaniškai susilpnina bei sukelia pavojų pastato struktūriniam integralumui. Dėl šių priežasčių halogenų antipirenai daugelyje šalių yra griežtai reglamentuojami, o ypač Europos Sąjungoje [4].

Dėl taikomų griežtų reglamentų halogenams, tyrimai pakrypo į mažai kenksmingus fosforo junginius. Fosforo junginiai taip pat yra efektyvus rekombinuojant laisvuosius radikalus [3]. Fosforo junginių laisvųjų radikalų inhibavimo mechanizmas panašus į halogenų junginių mechanizmą, kuris taip pat pagrįstas aktyviųjų radikalų rekombinavimu:



Organiniai fosforo rūgšties esteriai yra termiškai stabilūs, lengvai pasiekiantys liepsnos zoną, kurioje skyla į fosforo rūgštį (žr. 1.1 pav.), todėl yra aktyvūs tiek kondensuotoje, tiek ir dujinėje fazėje. Tačiau organiniai fosforo rūgšties esteriai sudaryti iš mažamolekulių organinių junginių, kaip trimetilfosfatas, trietilfosfatas, laikui bėgant atpalaiduoja aldehydus [5]. Šiuo metu tyrimai daugiausia vyksta su sudėtingesnės struktūros fosforo rūgšties esteriais bei kitais fosforo rūgšties fragmentą turinčiais junginiais.

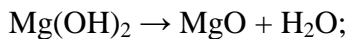


1.1 pav. Organinių fosforo rūgšties esterių terminis skilimas [12].

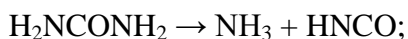
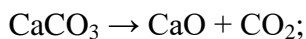
### 1.1.2. Šiluminės energijos išsklaidymas.

Siekiant slopinti degimo procesą, būtina padidinti reikalingą energiją objekto temperatūrai pakelti. Tam panaudojamos endoterminės reakcijos, kurios inicijuojamos suteikus šiluminės energijos, išsiskiriančios degimo metu. Tokių reakcijų metu sunaudojama degimo metu išsiskyrusi šiluminė energija ir išsklaidoma susidarant inertinėms dujoms, dėl to stipriai sulėtinamas objekto temperatūros kilimas gaisro metu. Labiausiai taikomos terminio skilimo bei sublimacijos reakcijos [6].

Dažniausiai šiluminės energijos išsklaidymui panaudojamas metalų hidroksidų terminis skilimas:



Tačiau priklausomai nuo panaudojimo srities, šilumai absorbuoti ir išsklaidyti gali būti naudojami karbonatai bei azoto junginiai:



Rečiau šilumos išsklaidymui panaudojamas sublimacijos procesas, nes veikimas yra momentinis. Šiam šilumos išsklaidymui dažniausiai panaudojamas sausas ledas. Sauso ledo sublimacijos reakcija pagrįstas priešgaisrinių granatų veikimas [7]. Sublimacijos metu labai greitai sunaudojama aplinkoje esanti šiluma, kuri išsklaidoma inertinių dujų pavidalu.

### 1.1.3. Deguonies koncentracijos sumažinimas

Siekiant slopinti oksidacinius procesus degimo metu, būtina sumažinti deguonies koncentraciją aplinkoje. Tai pasiekama panaudojant termiškai skylančias medžiagas (žr. 3.1.2. skyrių), kurios liepsnos veikiamos atpalaiduoja inertines dujas į aplinką, pavyzdžiui:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Tokiu būdu sumažinant deguonies koncentraciją aplinkoje. Išsiskiriančios dujos taip pat suformuoja dujinį barjerą tarp liepsnos ir objekto, todėl liepsnai yra sunkiau priartėti prie objekto iš kurio yra atpalaiduojamas dujos [8].

Šis metodas praktikoje taikomas tik derinant jį su kitais metodais, kadangi pasiekiamas sinerginis efektas. Šio metodo taikymas, kaip vienintelio metodo, yra neefektyvi priemonė inhibuoti degimui, nes atpalaiduojamos dujos gali tik sulėtinti degimą, o siekiant pasiekti gerų rezultatų, būtina naudoti daug termiškai skylančių medžiagų [6].

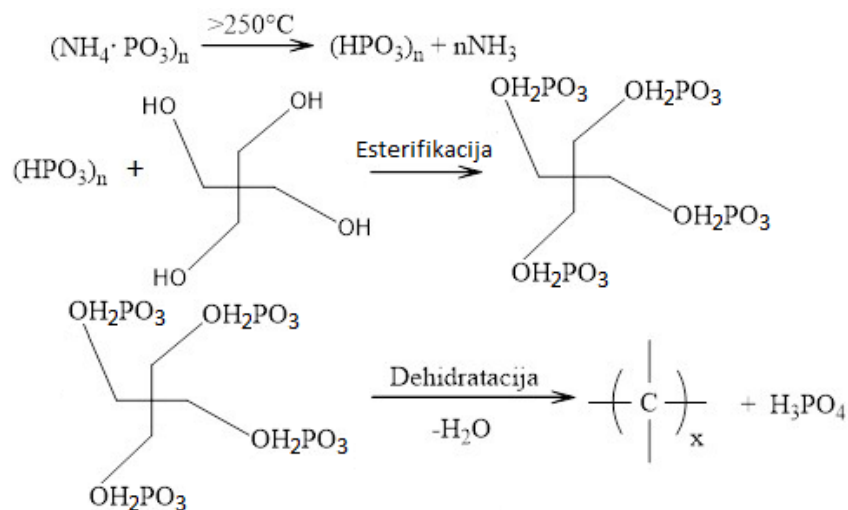
Tačiau priešgaisrinių granatų gamyboje šis metodas dažniausiai naudojamas kaip vienintelis metodas, nes beveik visas mišinys sudarytas iš dujas atpalaiduojančios medžiagos. Tokia sąlyga yra būtina, nes privalu pasiekti maksimalią inertinių dujų išėigą. Pasiekus didelę momentinę dujų išėigą gaunama sprogo banga, kuri akimirksniu pašalina iš gaisro židinio visą deguonį, tokiu būdu yra nutraukiamos oksidacijos reakcijos, dėl ko pasiekiamas ypač greitas liepsnos slopinimo efektas [7].

#### 1.1.4. Apsauginio barjero generavimas

Šis metodas yra vienas iš efektyviausių būdų slopinti liepsnai. Efektyvumas grindžiamas susiformavusiu apsauginiu barjeru ant liepsnos paveikto objekto, dėl šios priežasties deguonies difuzijos ir šilumos laidumo link objekto procesai yra labai sulėtinti. Toks barjeras yra beveik nedegus ir termiškai ypač stabilus.

Siekiant liepsnos poveikiui generuoti apsauginį barjerą ant objekto, reikalingos dvi pagrindinės medžiagos. Pati svarbiausia medžiaga yra apsauginės dangos struktūrą sudaranti medžiaga. Tai gali būti grafitas, šarminių metalų boratai, silicio junginiai bei mišinys iš dehidratuojančio agento ir junginių turinčių daug hidroksi grupių. Kitas komponentas yra reikalingas siekiant gauti storą apsauginį sluoksnį, išputinant dangos struktūrą sudarančią medžiagą. Dažniausiai tai yra termiškai skylančios medžiagos (žr. 3.1.2. skyrių).

Labiausiai ištyrinėtas yra barjero susidarymas iš dehidratuojančio agento ir daug hidroksi grupių turinčių junginių mišinio. 1.2 paveiksle pavaizduotas amonio polifosfato ir pentaeritritolio struktūrinio sluoksnio formavimosi mechanizmas.



1.2 pav. Amonio polifosfato ir pentaeritritolio kitimai struktūrinio sluoksnio formavimosi metu.

Visų pirma, dėl temperatūros poveikio iš amonio polifosfato susidaro polifosforo rūgštis, kuri esterifikuoja pentaeritritolio hidroksi grupes. Toliau, dėl temperatūros inicijuojamos dehidratacijos ir tolimesnės pirolizės, susidaro anglies struktūra, kuri yra išspūtinama dėl išsiskiriančių amoniako dujų [3].

## 1.2. Polimerų degumo sumažinimas.

### 1.2.1. Antipireno priedo įmaišymas į polimero mišinį.

Šis metodas yra daugiausiai panaudojamas polimerų degumui sumažinti. Platų naudojimą nulėmė gana paprastas inkorporavimas į polimerų mišinį bei didelis antipirenų pasirinkimas [6]. Priedas pasirenkamas dėl antipireno veikimo metodo, polimero lydymosi temperatūros bei kainos. Dažniausiai priedai yra tiesiog disperguojami polimero lydale.

#### 1.2.1.1. Metalų hidroksidai

Aliuminio hidroksidas (ATH) yra daugiausiai naudojamas iš visų antipirenų priedų pagal kiekį. Net 43 % visos rinkos dalies užima ATH, tačiau 29 % pagal vertę [6]. ATH yra ne tik antipirenas bet ir ekonomiškasis užpildas, kuris sumažina degaus polimero koncentraciją, ypač naudojant didelę antipireno koncentraciją. Liepsnoje ATH, kaip ir daugelis daugiavalenčių metalų hidroksidų, patiria endoterminę dehidrataciją (žr. 3.1.2. skyrių), kurios metu sunaudojama 280 cal/g šiluminės energijos iš aplinkos ir atpalaiduojami vandens garai, kurie netik sumažina deguonies patekimą į degimo židini, bet ir susimaišo su išmetamosiomis dujomis ir nuodingais

dūmais, taip sumažinant atpalaiduojamų nuodingų dujų koncentraciją [6]. Po dehidratacijos reakcijos ant polimero paviršiaus susiformuoja  $Al_2O_3$  sluoksnis. Susidaręs  $Al_2O_3$  pasižymi dideliu paviršiaus plotu ir katalitiniu aktyvumu, todėl vykstant degimo procesui, atlieka katalizatoriaus vaidmenį polimero tinklinimosi reakcijose. Tuo pat metu, ant  $Al_2O_3$  yra adsorbuojamos smulkios dūmų dalelės, todėl gaunamas apsauginis barjeras tarp polimero ir liepsnos šaltinio, tokiu būdu sumažėja deguonies difuzija į polimerą bei sumažinama nuodingų dūmų emisija į aplinką [8]. Pagrindiniai ATH trūkumai yra mažas stabilumas esant aukštomis temperatūroms (maksimaliai gali atlaikyti  $200^\circ C$ ), todėl nėra galima šio antipireno inkorporuoti į daugelį termoplastikų bei reikalinga didelė koncentracija kompozicijose, kad pasiekti gerą antipireninį efektyvumą, dėl ko dažniausiai suprastėja mechaninės polimero savybės [6].

Magnio hidroksidas (MDH) gali suteikti antipireninį poveikį ir slopinti dūminingumą daugelyje termoplastikų ir elastomerų kompozicijose, kadangi jo terminis stabilumas, palyginus su ATH, yra daug didesnis ( $332^\circ C$ ), todėl yra absorbuojama 17 % daugiau šiluminės energijos ( $328 \text{ cal/g}$ ), nei naudojant ATH [6;8]. Savo kokybiniais parametrais MDH pranašesnis, nei ATH, tačiau kaina yra gerokai aukštesnė, todėl MDH sunaudojama mažiau, nei ATH.

Pastebėta, kad metalų hidroksidai dažnai turi hidrofiliškų savybių, dėl to paviršiuje ima kauptis drėgmė ir sumažėja tokio antipireno suderinamumas su hidrofobišku polimeru. Šiai neigiamai savybei sumažinti buvo sukurti modifikuoti, dažniausiai riebiosiomis rūgštimis, metalų hidroksidai, kurie pasižymi stipria sąveika su hidrofobiška polimero kompozicija, ypač esant didelei metalo hidroksido koncentracijai polimere. Dėl šio apdirbimo yra kompensuojamas drėgmės sukeltas metalų hidroksidų nesuderinamumas su hidrofobinio polimero kompozicija.

Dėl savo pigumo, paprastumo ir netoksiškumo metalų hidroksidai visada bus daugiausiai suvartojami pagal kiekį tarp visų antipirenų.

#### 1.2.1.2. Halogenjunginiai

Tai dažniausiai yra chloro arba bromo junginiai. Ekonomiškai jie yra labai svarbūs, tačiau dėl toksiškumo yra vis mažiau vartojami. Bromo junginiai yra pranašesni už chloro junginius dėl savo efektyvumo, esant mažesnei koncentracijai kompozicijoje ir dėl mažesnio susidarancio lakiųjų komponentų kiekio [6].

Chlorjunginiai yra vieni efektyviausių antipirenų ir ypač gerai tinka termoreaktyviose dangose, tačiau tokios dangos tampa pavojingos gaisro metu, dėl išsiskiriančio HCl, kuris iškart atakuoja šalia esančias metalines dalis. Chlorjunginiai buvo vartojami daugeli metų kartu su stibio oksidu. Toks mišinys yra ypač efektyvus antipirenas polimerų kompozicijose. Vienas pigiausių ir efektyviausių priedų įvairiose srityse yra chlorinti parafinai. Tačiau dėl

bioakumuliacijos ir toksiškumo įvairiems organizmas, jų vartojimas daugelyje šalių yra uždraustas [9].

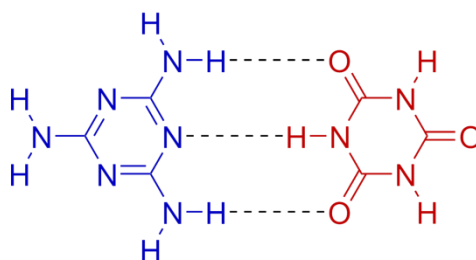
Bromo junginiai yra perspektyviausi iš halogenjunginių, kadangi yra mažiau pavojingi, nei chloro junginiai [6]. Tačiau daugelis bromo junginių yra uždrausti naudoti, dėl didelio toksiškumo.

Halogenjunginių naudojimas antipirenuose, nors ir antipireninis poveikis yra labai geras, tačiau yra neperspektyvus. Gaminant tokius junginius ir įkomponuojant į polimerų kompozicijas halogenintus antipirenus bijoma aplinkos užterštumo bei pačių halogenintų junginių toksiškumo. Patekę į atmosferą, halogenai reaguoja su ozonu, taip ardydami ozono sluoksnį.

Dėl taikomų griežtų reglamentų halogenų junginiams, šie antipirenai yra nebenaudojami polimerų mišiniuose ir pakeisti nekenksmingais fosforo junginiais.

### 1.2.1.3. Melamino junginiai

Šių junginių veikimo principas pagrįstas deguonies koncentracijos sumažinimu atpalaiduojant į aplinką inertines azoto dujas (žr. 3.1.3 skyrių). Vienas efektyviausių melamino junginių yra melamino cianuratas (MC), kuris pavaizduotas 1.3 paveiksle.



1.3 pav. MC struktūra

MC pasižymi puikiu veikimu dėl šilumos sugėrimo ir gebėjimu atpalaiduoti didelį kiekį nereaktyvių dujų. Pasiekus kritinę temperatūrą, vyksta MC endoterminis skilimas, kuriuo metu sunaudojama šiluma iš aplinkos. Skylant MC atpalaiduojamas didelis kiekis azoto dujų, kurios sumažina deguonies koncentraciją degimo zonoje, tokiu būtu oksidaciniai procesai yra sulėtinami. MC išsiskiria tuo, kad gali sumažinti kitų antipirenų, kaip fosforo arba bromo, emisiją į aplinką gaisro metu, surišant šių antipirenų lakius junginius į druskas, kurios vis dar turi antipireninį poveikį [6]. Galiausiai, MC plėtimosi stadijoje padidina apanglėjusio sluoksnio formavimosi išeią. Esant fosforo junginių, apanglėjusiam sluoksnyje dėl stipraus sinerginio

efekto tarp azoto ir fosforo susidaro azoto-fosforo junginiai, kurie saugo dangą nuo tolimesnės oksidacijos [6]. MC gali būti naudojamas kaip išputinimo agentas esant poreikiui generuoti apsauginį barjerą degimo metu[6].

Kad pasiekti gerą antipireninį efektyvumą, esant tik vienam melamino junginio antipireniui polimero kompozicijoje, reikia pasiekti didelę (ne daugiau 65 %) melamino junginio koncentraciją mišinyje. Didelis kiekis antipireno polimero kompozicijoje pakeičia polimero mechanines savybes, todėl dažnai melamino junginiai vartojami kaip užpildas polimeruose, kad gauti pageidautinas mechanines savybes.

Melamino junginių poreikis visada bus didelis, kadangi tai yra gana pigus, nekenksmingi antipirenai.

#### 1.2.1.4. Fosforo junginiai

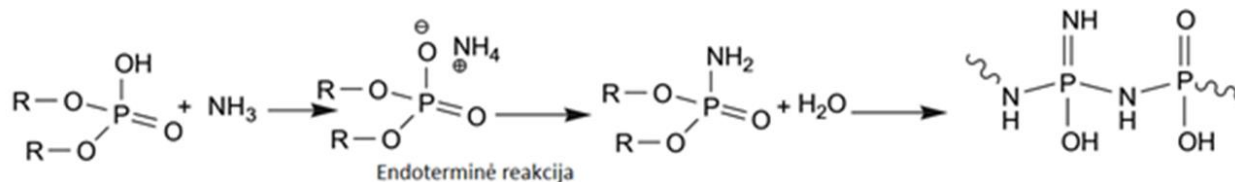
Esamu laikotarpiu antipirenų pramonė yra sunkiai įsivaizduojama be fosforo junginių. Fosforo junginiai pakeitė halogenų junginius polimerų kompozicijose, kadangi yra aplinkai nepavojingi ir ypač veiksmingi antipirenai.

Fosforo junginiai ne tik inhibuoja laisvųjų radikalų susidarymą, bet ir yra dehidratavimo agentai, kadangi terminio skilimo metu atpalaiduoja fosforo rūgšties darinius, kurie pasižymi stipriomis dehidratacinėmis savybėmis. Dėl dehidratacinių savybių, fosforo junginių priedai yra labai efektyvūs poliniuose polimeruose, ypač, kuriuose apstu antrinių alkoholių, kurie yra linkę lengvai dehidratuotis. Todėl dažniausiai polimeruose, siekiant liepsnos poveikyje generuoti apsauginį barjerą, yra naudojami fosforo junginiai (žr. 3.1.4. skyrių).

Kaip jau minėta 3.1.1. skyriuje, organiniai fosforo rūgšties esteriai yra labai efektyvūs, kadangi lengvai pasiekia liepsnos zoną, kurioje skyla į fosforo rūgštį, tačiau dėl aldehidų atpalaidavimo, jie yra pakeičiami sudėtingesniais fosforo rūgšties junginiais. Šiuo metu antipirenų rinkoje [10] apstu azoto ir fosforo rūgšties junginių, kadangi juos derinant kartu pasiekiamas sinerginis efektas, todėl antipirenų, sudarytų tik iš fosforo, šiuo metu rinkoje surasti yra sunku. Tačiau ne su visais azoto junginiais pasiekiamas sinerginis efektas, pavyzdžiui, bandant derinti fosforo antipirenus su nitrilais pastebėtas antagonistinis efektas celiuliozės pluoštui [11].



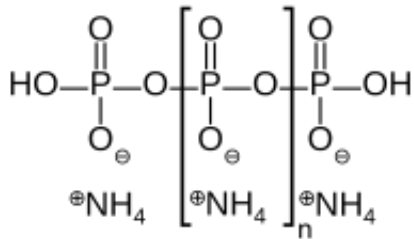
Yra iškeltos kelios teorijos fosforo-azoto sinerginiam efektui paaiškinti [12]. Viena jų teigia, kad vyksta azoto junginių reakcija su fosforo turinčiais antipireniais (žr. 1.4 pav.), taip sudarant reaktyvias P-N jungtis, sustiprinančias fosforolizės reakcijas [13].



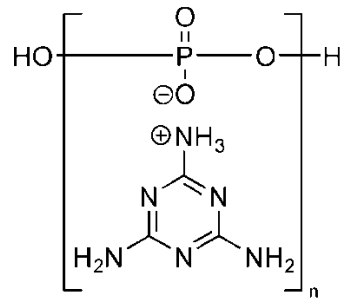
1.4 pav. Azoto junginių reakcija su fosforo rūgšties dariniais [13].

P-N ryšio egzistavimas yra įrodytas sudegintos medvilnės liekanų IR spektrine analize, tačiau prielaida, kad tokie junginiai yra reaktyvesni, gali būti neteisinga. Kita teorija teigia, kad susidarę fosforamidatai yra efektyvesni antipireniai dėl didesnės virimo temperatūros, nei analogiški fosfatai, dėl šios priežasties tokie antipireniai geriau sulaikomi pluošte degimo metu bei efektyviau vykdo laisvųjų radikalų rekombinaciją. Taip pat, dėl azoto junginių buvimo, terpė degimo metu tampa bazinė ( $\text{pH} > 7$ ), todėl susidaręs P-N ryšys yra sunkiau hidrolizuojamas, nei fosforo – deguonies (P-O) ryšys [14]. P-N ryšys yra lengviau hidrolizuojamas esant rūgštinei terpei ( $\text{pH} < 7$ ) [15]. Bazinė terpė degimo metu paaiškinama išsiskiriančiu amoniaku, dėl skylančių azoto junginių [16].

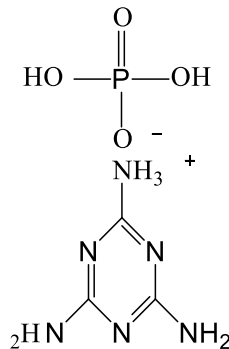
Rinkoje esantys azoto – fosforo rūgšties junginiai pasirenkami pagal jų skilimo temperatūrą bei pagal azoto ir fosforo kiekį junginyje. 1.5 paveiksle pavaizduoti labiausiai naudojami azoto-fosforo antipireniai.



Amonio polifosfatas – 215 °C



Melamino polifosfatas – 355-385 °C



Melamino fosfatas – 215-260 °C

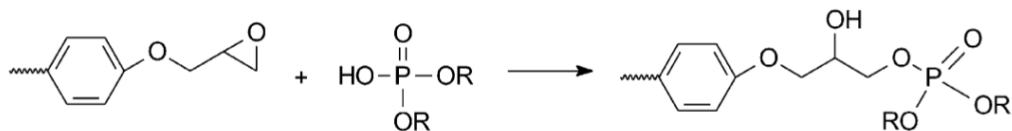
1.5 pav. Šiuo metu labiausiai naudojami azoto-fosforo antipirenai.

### 1.2.2. Antipireno cheminis prijungimas į polimero makromolekulę polimerizacijos metu.

Nors antipirenai yra labai efektyvūs ir ekonomiški, jie dažnai yra blogai suderinami su polimeru, yra jautrūs tirpikliams bei visuomet įtakoja mechanines polimero savybes, ypač taip apsaugant elastomerus. Siekiant išvengti šių problemų, reaktivūs antipirenai yra prijungiami kovalentiniu ryšiu į polimero makromolekulę polimerizacijos metu. Tokiu būdu yra išsaugomos polimero savybės bei padidinamas antipireno efektyvumas [17]. Reaktivūs priedai gali būti fosforo, silicio, boro, azoto bei halogenų junginių pagrindų, tačiau didžiausią praktinį pritaikymą šiuo metu turi reaktivūs fosforo junginiai, todėl šiame skyriuje tik jie bus nagrinėjami.

Reaktivūs fosfatų monomerai yra labiausiai ištirtinėti ir yra plačiai naudojami dėl savo didelio antipireninio efektyvumo įvairiems polimerams gaminti. Šių junginių efektyvumas grindžiamas fosfato grupės prijungimu kovalentiniu ryšiu į polimero makromolekulę, todėl reaktivūs fosfatų monomerai gali sudaryti pagrindinę makromolekulės grandį, tokiu būdu gaunant homopolimerus, arba sudaryti kopolimerus [17]. Šių junginių antipireninės savybės dažniausiai grindžiamos apsauginio sluoksnio generavimu (žr. 3.4.1 skyrių).

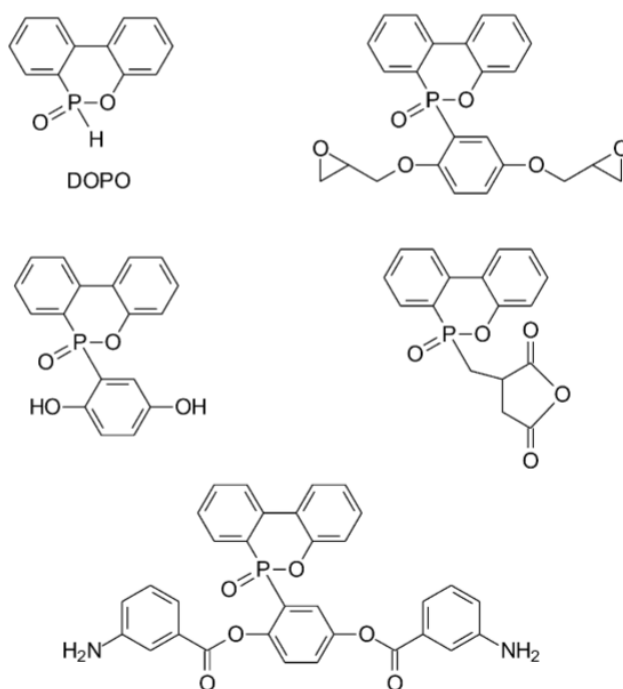
Paprastų reaktyvių fosfatų monomerų junginiai yra ypač svarbūs nedegioms epoksidinėms dervoms gauti. Organofosforo grupė gali būti tiesiogiai įkomponuota į epoksidinę dervą, panaudojant P-OH grupės reakciją su oksirano žiedu [18] (žr. 1.6 pav.).



1.6 pav. Dialkilfosfatu modifikuota epoksidinė derva, R = metil-, etil-, butil-, fenil-.

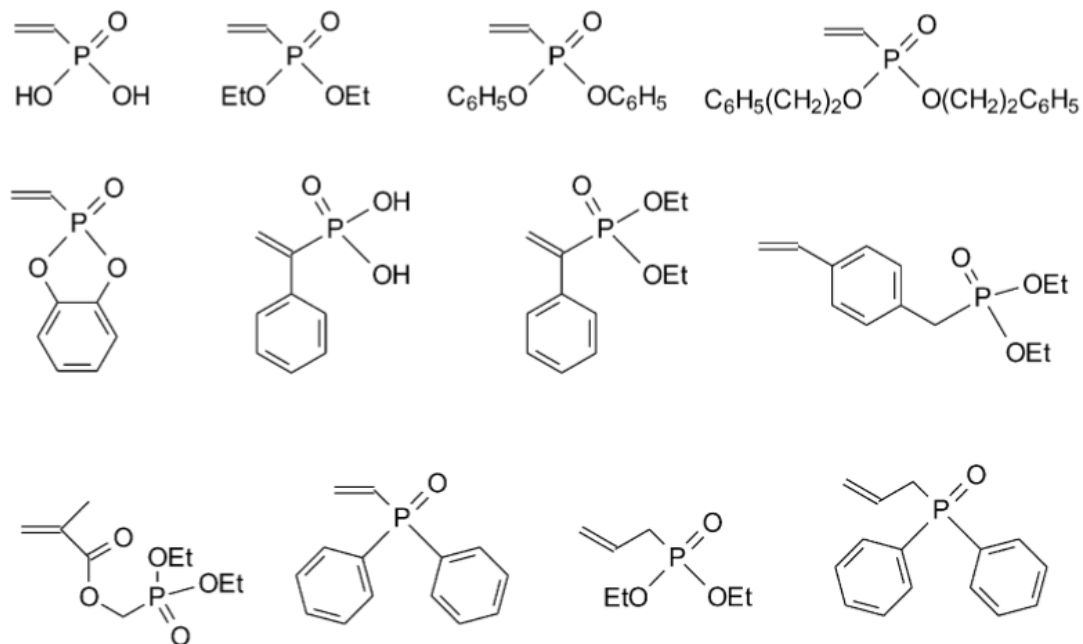
Chemiškai modifikuota su dialkilfosfatu BADGE/DDS derva pasižymi geresniu nedegumu, nei BADGE/DDS derva su trialkilfosfato antipireniniu priedu.

Daug dėmesio šiuo metu sulaukia DOPO struktūros pagrindu pagaminti epoksidai ir sutinklinimo agentai (žr. 1.7 pav.). Šie junginiai pasižymi savo geru efektyvumu – pakanka inkorporuoti tik 1,7% fosforo į epoksidinę dervą, kad pasiekti gerus nedegumo rezultatus [17].



1.7 pav. DOPO struktūros pagrindu pagaminti epoksidai ir sutinklinimo agentai.

Į paprastų reaktyvių fosfatų monomerų grupę taip pat įeina vinilfosfatai, kurie skirti vinilo tipo polimerų gamybai. Vinilfosfatų kopolimerizacija priskiepijimas prie polistirenų, polimetilmetakrilatų, poliakrilonitrilų ir poliakriloamidų įgalino gauti geros kokybės nedegius polimerus, esant mažam vinilfosfato kiekiui [19]. Gauto skiepyto kopolimero antipireninis poveikis yra panašus, kaip įmaišant didelį antipireno priedo kiekį į polimerą. 1.8 paveiksle pavaizduoti ypač efektyvūs vinilfosfatų monomerai, kurie gali būti kopolimerizuojami su stirenu arba metilmetakrilatu radikalinės polimerizacijos būdu.

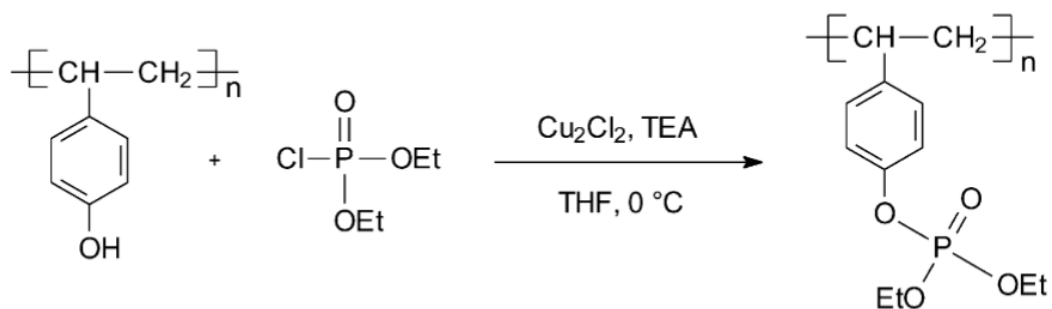


1.8 pav. Vinilfosfatų reaktyvūs monomerai.

### 1.2.3. Polimeraloginiai kitimai.

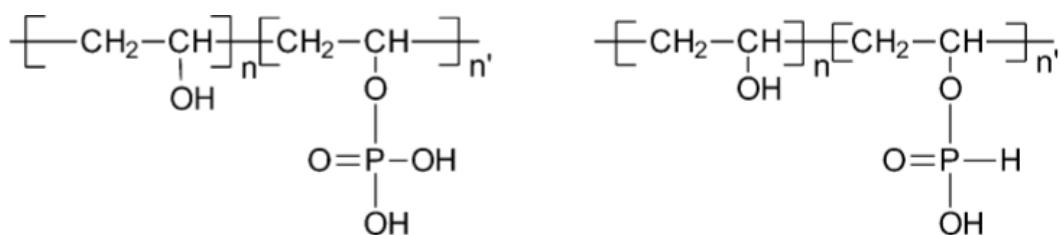
Šis metodas pagrįstas polimerų modifikavimu, t.y., atliekamos polimeraloginių kitimų reakcijos. Kaip jau minėta ankstesniuose skyriuose, fosforas yra vienas efektyviausių priedų polimerų degumui sumažinti, todėl šiuo metu daugiausiai tyrimų atliekama su fosforo prijungimo reakcijomis.

Poli-4-hidroksistirenas gali būti veikiamas organiniu fosfato halogenidu (1.9 pav.). Tokiu būdu gaunamas nedegus polistireno analogas, kuris gali būti maišomas su įprastu polistirenu, taip gaunant nedegų polistireno polimerą, kuris liepsnos poveikyje generuoja apanglėjusį sluoksnį [20].



1.9 pav. Poli-4-hidroksistireno modifikavimas organiniu fosfatu.

Tačiau, kaip minėta ankstesniuose skyriuose, mažamolekuliniai organiniai fragmentai, prijungti prie fosfato grupės, yra linkę atpalaiduoti aldehydus, todėl yra bandoma fosforolizę atlikti panaudojant  $\text{H}_3\text{PO}_3$  ir  $\text{H}_3\text{PO}_4$  rūgštis. Polimerų fosforolizė yra efektyvus būdas sumažinti daug hidroksi grupių turinčių polimerų degumą [21]. 3.2.3.2 paveiksle pavaizduoti  $\text{H}_3\text{PO}_3$  ir  $\text{H}_3\text{PO}_4$  rūgštimis modifikuoti PVA.



3.2.3.2 pav.  $\text{H}_3\text{PO}_3$  ir  $\text{H}_3\text{PO}_4$  modifikuoti PVA

Didėjant fosforo kiekiui poli(vinilalkoholio-ko-vinilfosfate), didėja ir antipireninės savybės, dėl generuojamo tankesnio apanglėjusio sluoksnio liepsnos poveikyje. Tačiau fosfonio rūgštis pasižymi beveik dvigubai silpnesniu antipireniniu poveikiu, vertinant LOI vertes, nei orto fosforo rūgštis, todėl praktikoje yra naudojama tik orto fosforo rūgštis. Toks efektyvumo skirtumas aiškinamas dėl mažesnio fosfonio rūgšties sutinklinimo potencialo, kadangi gali sudaryti tik dvi ryšius, kai ortofosforo rūgštis gali sudaryti tris ryšius [21].

### 1.3. Apibendrinimas

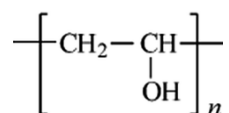
Siekiant gauti efektyvų antipireną, būtina apjungti visus degumo inhibavimo metodus – laisvųjų radikalų susidarymo inhibavimą, šiluminės energijos išsklaidymą, deguonies koncentracijos sumažinimą bei izoliacinio barjero generavimą. Polimerų degumui sumažinti plačiausiai naudojami antipirenų priedai, tarp kurių jau dešimtmetį rinkoje yra įsitvirtinę fosforo-azoto junginiai. Jų veikimas pagrįstas visais degimo inhibavimo metodais. Nors priedai yra efektyvūs, tačiau sukelia ir nepageidaujamų savybių, tokių kaip, mechaninių savybių suprastėjimas, jautrumas tirpikliams bei prastas suderinamumas su polimeru. Dėl šių priežasčių, antipirenai yra prijungiami kovalentiniu ryšiu į polimero makromolekules, taip sumažinant reikalingą antipireno kiekį bei išvengiant polimero savybių suprastėjimo, tačiau tokios modifikacijos yra sudėtingesnės ir daugeliu atveju – brangesnės. Siekiant supaprastinti ir atpiginti polimerų degumo sumažinimą, galima atlikti paprastus polimerologinius kitimus.

Todėl šio darbo tikslas yra atlikti polivinilo alkoholio, jo kopolimerų fosforolizę bei atlikti azoto prijungimą, prie fosforolizuoto polivinilo alkoholio. Taip pat atlikti polivinilsilano fosforolizę, kurios nepavyko surasti literatūroje. Azoto prijungimas prie fosforolizės produktų yra rastas tik viename straipsnyje, o tokių azoto junginių prijungimas, kaip amoniakas, karbamidas bei melaminas iš vis nerasta.

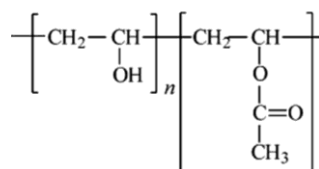
## 2. Medžiagos ir tyrimų metodai.

### 2.1. Naudotos medžiagos

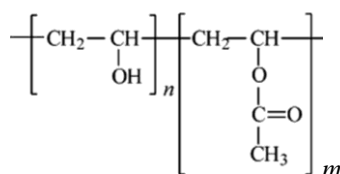
Pilnai hidrolizuotas polivinilo alkoholis (KURARAY POVAL 117). Kuraray Poval. 98-99% hidrolizės laipsnis. Molekulinė masė – 180000 g/mol.



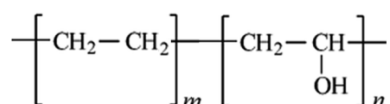
Dalinai hidrolizuotas polivinilo alkoholis (KURARAY POVAL 217S). Kuraray Poval. 88% hidrolizės laipsnis. Molekulinė masė – 150000 g/mol. Smulkių miltelių.



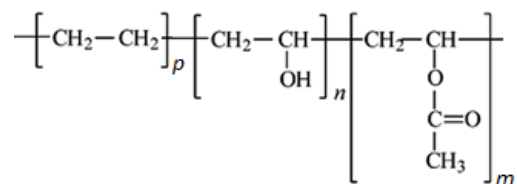
Dalinai hidrolizuotas polivinilo alkoholis (KURARAY POVAL 18-88). Kuraray Poval. 88% hidrolizės laipsnis. Molekulinė masė – 110000 g/mol. Stambių granulių.



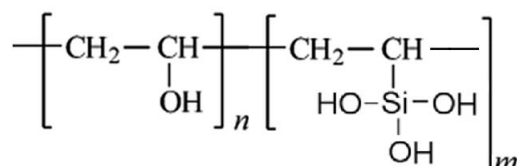
Pilnai hidrolizuotas etileno-vinilo alkoholio kopolimeras (EXCEVAL HR-3010). Kuraray Poval. 99% hidrolizės laipsnis. Molekulinė masė – 45000 g/mol.



Dalinai hidrolizuotas etileno-vinilo alkoholio kopolimeras (EXCEVAL RS-1717). Kuraray Poval. 92-94% hidrolizės laipsnis. Molekulinė masė – 80000 g/mol.



Pilnai hidrolizuotas vinilo silanolio - vinilo alkoholio kopolimeras (KURARAY POVAL 25-98 R / R1130). Kuraray Poval. 98-99% hidrolizės laipsnis. Molekulinė masė – 80000 g/mol.



Ortofosforo rūgštis (ChemPur),  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%;  $\rho = 1,685 \text{ g/mL}$  esant  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Karbamidas (AVSISTA Ltd),  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ,  $M = 60.06 \text{ g/mol}$ , 99,5%.

Melaminas (Sigma-Aldrich),  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ ,  $M = 126.12 \text{ g/mol}$ , 99%.

Amoniakinis vanduo (ChemPur),  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25%;  $\rho = 0,91 \text{ g/mL}$  esant  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Amonio chloridas (Standard),  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $M = 53,49 \text{ g/mol}$ .

Magnio sulfatas heptahidratas (AVSISTA Ltd),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $M = 246.47$ .

Vandenilio chlorido rūgštis (ChemPur),  $\text{HCl}$ , 37%,  $\rho = 1,18 \text{ g/mL}$  esant  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $M = 36.46 \text{ g/mol}$ .

Etilendiaminotetraacetato dinatrio druska / Trilonas B (AVSISTA Ltd),  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , fiksanalis  $0.05 \text{ mol/l}$  ( $0.05 \text{ N}$ ),  $M = 372.24 \text{ g/mol}$ .

Metanolis (ChemPur),  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $M = 32,04 \text{ g/mol}$ , 99,8%.

Acetonas (Eurochemicals),  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ,  $M = 58.08 \text{ g/mol}$ .

Pradinės medžiagos bei tirpikliai prieš naudojimą papildomai gryninami nebuvo.



## 2.2. Tyrimų metodai

### 2.2.1. Polimeraloginių kitimų reakcijos

#### **Pilnai hidrolizuoto polivinilo alkoholio fosforolizė**

Į apvaliadugnę kolbą supilama 40 ml distiliuoto vandens ir lėtai maišant suberiama 10 g pilnai hidrolizuoto PVA (PVA 117). Mišinys maišomas 30 min. Lėtai pilama 20 ml 85% ortofosforo rūgšties ir toliau maišoma 30 min. Prijungus grįžtamąjį kondensatorių, mišinys lėtai šildomas iki 70 °C kol gaunamas skaidrus tirpalas. Į tirpalą suberiama 0,4 g karbamido ir kaitinama 100 °C temperatūroje 4 valandas. Po reakcijos tirpalas paliekamas atvėsti tolimesniam gryninimui.

Gautas polimeras (PVA-F1) iš reakcijos mišinio atskiriamas išsėdinimo metodu. Tam reakcijos mišinys praskiedžiamas distiliuotu vandeniu iki 5% polimero koncentracijos tirpalo ir išsėdinamas į acetoną. Po išsėdinimo, mišinys paliekamas kelioms valandoms nusistoti kambario temperatūroje. PVA-F1 nufiltruojamas, praplaunamas acetonu ir tirpinamas karštame distiliuotame vandenyje. Tirpalas atvėsinamas ir pakartotinai sėdinamas. Viso sėdinimo-tirpinimo procedūra kartojama 3 kartus. Polimeras džiovinamas vakuuminėje džiovyklėje esant 50 °C iki pastovios masės.

#### **nepilnai hidrolizuoto smulkiadispersinio polivinilo alkoholio fosforolizė**

Į apvaliadugnę kolbą pilama 40 ml distiliuoto vandens ir maišant lėtai beriama 10 g smulkiadispersinio nepilnai hidrolizuoto PVA 217S. Mišinys 30 minučių maišomas. Lėtai supilama 20 ml 85% orto-fosforo rūgšties ir toliau 30 minučių maišoma. Įtaisius grįžtamąjį kondensatorių, mišinys šildomas iki 70 °C kol polimeras pilnai ištirpsta. Į tirpalą supilama 0,4 g karbamido ir kaitinama 100 °C temperatūroje 4 valandas. Po reakcijos tirpalas vėsinamas iki kambario temperatūros tolimesniam gryninimui.

Gryninimas: Polimeras (PVA-F2) iš tirpalo atskiriamas išsėdinimo metodu. Tam polimero tirpalas praskiedžiamas distiliuotu vandeniu iki 5% koncentracijos tirpalo ir išsėdinamas į acetoną. Po išsėdinimo, mišinys kelioms valandoms paliekamas nusistovėti kambario temperatūroje. PVA-F2 filtruojamas, plaunamas acetonu ir tirpinamas karštame distiliuotame vandenyje. Atvėsinus tirpalą polimeras pakartotinai sėdinamas ir vėl paliekamas nusistoti kambario temperatūroje. Sėdinimo-tirpinimo procedūra atliekama 3 kartus. Polimeras džiovinamas 50 °C temperatūroje vakuuminėje džiovyklėje iki pastovios masės.

### **Nepilnai hidrolizuoto stambiadispersinio polivinilo alkoholio fosforolizė**

Apvaliadugnėje kolboje, kurioje yra supilta 40 ml distiliuoto vandens, bemašant lėtai beriama 10 g stambiadispersinio nepilnai hidrolizuoto polivinilo alkoholio (PVA 18-88). Mišinys maišomas 30 minučių. Tuomet supilama 20 ml 85% ortofosforo rūgšties ir maišoma 30 minučių. Įstačius grįžtamąjį kondensatorių, mišinys šildomas lėtai iki 70 °C temperatūros kol gaunamas skaidrus tirpalas. Tuomet beriama 0,4 g karbamido ir 100 °C temperatūroje kaitinama 4 valandas. Po reakcijos tirpalas atvėsinaamas tolimesniam gryninimui.

Gryninimas: Susintetintas polimeras (PVA-F3) iš reakcijos mišinio atskiriamas išsodinimo metodu. Tam mišinys skiedžiamas distiliuotu vandeniu iki 5% polimero koncentracijos tirpalo ir išsėdinamas į acetoną. Po išsėdinimo, mišinys paliekamas kelioms valandoms kambario temperatūroje. PVA-F3 nufiltruojamas, plaunamas acetonu ir vėl tirpinamas karštame distiliuotame vandenyje. Tirpinimo-sėdinimo procedūra kartojama 3 kartus. Polimeras išdžiovinamas vakuuminėje džiovyklėje prie 50 °C iki nekintamos masės.

### **Pilnai hidrolizuoto polivinilo alkoholio 24 valandų fosforolizė**

Apvaliadugnėje kolboje lėtai sumaišoma 20 ml distiliuoto vandens su 5 g pilnai hidrolizuoto polivinilo alkoholiu (PVA 117) ir maišoma 30 minučių. Tuomet pilama 10 ml 85% orto-fosforo rūgšties ir toliau 30 minučių maišoma. Prijungus grįžtamąjį kondensatorių, mišinys lėtai šildomas iki 70 °C temperatūros kol polimeras pilnai ištirpsta. Į tirpalą sudedama 0,2 g karbamido ir 24 valandas kaitinama 100 °C temperatūroje. Po reakcijos gautas sutinklintas apanglėjęs mišinys užpilamas 50 ml distiliuoto vandens ir bemašant tirpinama 24 valandas ~70 °C temperatūroje. Mišinys paliekamas atvėsti tolimesniam gryninimui.

Gryninimas: Gauta polimero (PVA-F4) tirpi frakcija iš reakcijos mišinio pirmiausiai atskiriama filtravimo metodu, atskiriant netirpų apanglėjusį polimerą. Toliau PVA-F4 polimeras iš reakcijos mišinio atskiriamas išsėdinimo metodu. Tam reakcijos mišinys praskiedžiamas distiliuotu vandeniu iki 5% polimero koncentracijos tirpalo ir išsėdinamas į acetoną. PVA-F4 nufiltruojamas, praplaunamas acetonu ir tirpinamas karštame distiliuotame vandenyje. Sėdinimo-tirpinimo procesas kartojamas 3 kartus. Polimeras išdžiovinamas vakuuminėje džiovyklėje esant 50 °C iki nekintamos masės.

### **Pilnai hidrolizuoto etileno-vinilo alkoholio kopolimero fosforolizē**

Į apvaliadugnę kolbą pilama 40 ml distiliuoto vandens ir maišant beriama 10 g pilnai hidrolizuoto etileno-vinilo alkoholio kopolimero (EXCEVAL HR-3010), kuris toliau maišomas 30 minučių. Lėtai supilama 20 ml 85% orto-fosforo rūgšties ir toliau 30 minučių maišoma. Sujungus grįžtamąjį kondensatorių, mišinys šildomas iki 70 °C temperatūros kol gaunamas skaidrus tirpalas. Sudėjus 0,4 g karbamido kaitinama 100 °C temperatūroje 4 valandas. Po reakcijos tirpalas yra atvėsintas ir paruošiamas gryninimui.

Gryninimas: Fosforolizuotas polimeras (PVA-E-F1) iš tirpalo atskiriamas išsėdinimo metodu. Tam tirpalas skiedžiamas distiliuotu vandeniu iki 5% polimero koncentracijos ir išsėdinamas į acetoną. Po išsėdinimo, mišinys paliekamas kelioms valandoms nusistoti kambario temperatūroje. PVA-E-F1 nufiltruojamas, plaunamas acetonu ir ištirpinamas karštame distiliuotame vandenyje. Išsėdinimo-tirpinimo procedūra atliekama 3 kartus. Polimeras džiovinamas vakuuminėje džiovyklėje esant 50 °C iki nekintamos masės.

### **Nepilnai hidrolizuoto etileno-vinilo alkoholio kopolimero fosforolizē**

Apvaliadugnėje kolboje 10 g nepilnai hidrolizuoto etileno-vinilo alkoholio kopolimero (EXCEVAL RS-1717) sumaišoma su 40 ml distiliuoto vandens ir maišoma 30 minučių. Tuomet pilama 20 ml 85% ortofosforo rūgšties ir toliau maišoma 30 minučių. Prijungus grįžtamąjį kondensatorių, mišinys šildomas iki 70 °C kol gaunamas skaidrus tirpalas. Į tirpalą tuomet beriama 0,4 g karbamido ir kaitinama 100 °C temperatūroje 4 valandas. Po reakcijos tirpalas paruošiamas gryninimui atvėsinant iki kambario temperatūros.

Gryninimas: fosforolizuotas polimeras (PVA-E-F2) iš tirpalo atskiriamas išsėdinimo metodu. Tam polimero tirpalas praskiedžiamas distiliuotu vandeniu iki 5% polimero koncentracijos ir išsėdinamas į acetoną. PVA-E-F2 nufiltruojamas, plaunamas acetonu ir tirpinamas karštame distiliuotame vandenyje. Išsėdinimo-tirpinimo procesas atliekamas 3 kartus. Polimeras džiovinamas esant 50 °C vakuuminėje džiovyklėje iki nekintamos masės.

### **Pilnai hidrolizuoto vinilo silanolio - vinilo alkoholio kopolimero fosforolizė**

Į apvaliadugnę kolbą pilama 40 ml distiliuoto vandens ir maišant suberiama 10 g pilnai hidrolizuoto vinilo silanolio - vinilo alkoholio kopolimero. Mišinys maišomas 30 minučių. Lėtai supilama 20 ml 85% orto-fosforo rūgšties ir toliau 30 minučių maišoma. Prijungus grįžtamąjį kondensatorių, mišinys šildomas iki 70 °C kol tirpalas tampa skaidrus. Į tirpalą beriama 0,4 g karbamido ir kaitinama 100 °C temperatūroje 4 valandas. Po reakcijos tirpalas paliekamas atvėsti tolimesniam gryninimui.

Gryninimas: PVA-Si-F1 polimeras iš reakcijos mišinio atskiriamas sėsdinimo metodu. Tam reakcijos mišinys praskiedžiamas distiliuotu vandeniu iki 5% polimero koncentracijos ir išsėdinamas į acetoną. Po išsodinimo, mišinys paliekamas kelioms valandoms nusistoti kambario temperatūroje. PVA-Si-F1 filtruojamas, plaunamas acetonu ir tirpinamas karštame distiliuotame vandenyje. Sėsdinimo-tirpinimo procedūra pakartojama 3 kartus. Polimeras išdžiovinamas vakuuminėje džiovyklėje esant 50 °C temperatūrai iki nekintančios masės.

### **Pilnai hidrolizuoto polivinilo alkoholio fosforolizės produkto modifikavimas amoniako tirpalu.**

Į apvaliadugnę kolbą supilama 10 ml distiliuoto vandens ir bemašant lėtai suberiama 1 g PVA-F1. Mišinys maišomas 30 min. Prijungus grįžtamąjį kondensatorių, mišinys lėtai šildomas iki 70 °C kol gaunamas skaidrus tirpalas. Kaitinimas nutraukiamas ir tirpalas atvėsinamas. Tuomet supilama 20 ml 25% amoniako tirpalo ir paliekama 24 h.

Gryninimas: Gautas polimeras (PVA-F-N1) iš reakcijos mišinio išskiriamas išsėsdinimo metodu. Tam reakcijos mišinys skiedžiamas distiliuotu vandeniu iki 5% polimero koncentracijos tirpalo ir išsodinamas į acetoną. PVA-F-N1 nufiltruojamas ir išdžiovinamas vakuuminėje džiovyklėje iki nekintamos masės.

## **Pilnai hidrolizuoto polivinilo alkoholio fosforolizės produkto modifikavimas melaminu.**

Į apvaliadugnę kolbą supilama 10 ml distiliuoto vandens ir bemašant lėtai suberiamas 1 g PVA-F1. Mišinys maišomas 30 min. Prijungus grįžtamąjį kondensatorių, mišinys lėtai šildomas iki 70 °C kol gaunamas skaidrus tirpalas. Tuomet suberiama 0,5 g melamino ir kaitinama 100 °C temperatūroje 2 valandas.

Gryninimas: Gautas polimeras (PVA-F-N2) iš reakcijos mišinio išskiriamas sėdinimo metodu. Tam reakcijos mišinys skiedžiamas distiliuotu vandeniu iki 5% polimero koncentracijos tirpalo ir sėdinamas į metanolį. Po išsodinimo, mišinys paliekamas kelioms valandoms nusistovėti kambario temperatūroje. PVA-F-N2 nufiltruojamas, praplaunamas metanoliumi ir ištirpinamas karštame distiliuotame vandenyje. Viso išsėdinimo-tirpinimo procedūra atliekama 3 kartus. Išgrynintas polimeras išdžiovinamas vakuuminėje džiovyklėje esant 50 °C iki nekintamos masės.

## **Pilnai hidrolizuoto polivinilo alkoholio fosforolizė karbamido pertekliuje**

Į apvaliadugnę kolbą supilama 40 ml distiliuoto vandens ir bemašant lėtai suberiama 10 g pilnai hidrolizuoto polivinilo alkoholio (PVA 117). Mišinys maišomas 30 minučių. Lėtai supilama 20 ml 85% ortofosforo rūgšties ir toliau maišoma 30 minučių. Sujungus grįžtamąjį kondensatorių, mišinys šildomas iki 70 °C kol gaunamas skaidrus tirpalas. Į tirpalą suberiama 10 g karbamido ir kaitinama 100 °C temperatūroje 4 valandas. Po reakcijos tirpalas paliekamas atvėsti iki kambario temperatūros tolimesniam gryninimui.

Gryninimas: Gautas polimeras (PVA-F-N3) iš reakcijos mišinio atskiriamas išsodinimo metodu. Tam polimero tirpalas praskiedžiamas distiliuotu vandeniu iki 5% polimero koncentracijos ir išsodinamas į acetoną. PVA-F-N3 filtruojamas, išplaunamas acetonu ir ištirpinamas karštame distiliuotame vandenyje. Viso išsodinimo-tirpinimo procedūra kartojama 3 kartus. Polimeras iki pastovios masės džiovinamas vakuuminėje džiovyklėje, esant 50 °C temperatūrai.

## 2.2.2. Junginių analizės metodai

### **Infraraudonųjų spindulių analizės spektroskopija (IR)**

IR analizė atliekama naudojantis Perkin Elmer Spectrum GX spektrometru. Atliekama 10 skenavimo ciklų, kurių intervalas  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Duomenų registravimo intervalas -  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Analizei ruošiami tabletės pavidalo bandiniai, kurie sudaryti iš  $\sim 2$  mg tiriamosios medžiagos ir 200-300 mg spektroskopijai naudojamo KBr. Šie komponentai sumaišomi ir sutrinami grūstuvėje. Tuomet supresuojami į tabletės (disko) pavidalo bandinį esant  $\sim 1000$  MPa slėgiui.

### **Termogravimetrinė analizė (TGA)**

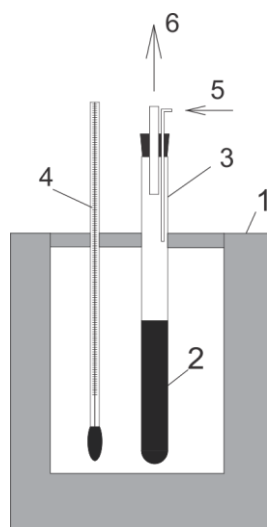
TGA analizė atliekama naudojantis TGA Q50 sistema. Medžiagos kaitinimas vykdomas  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  greičiu. Analizė atliekama azoto aplinkoje, kur azoto dujų srauto greitis yra  $50 \text{ ml}/\text{min}$ . Bandinio masė yra  $\sim 5$  mg.

### **Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)**

DSK analizė atliekama naudojantis DSC Q2000 sistema. Medžiagos kaitinimas ir vėsinimas vykdomas  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  greičiu. Analizė atliekama azoto aplinkoje, kur azoto dujų srauto greitis yra  $50 \text{ ml}/\text{min}$ . Bandinio masė yra  $\sim 3-5$  mg.

### **Junginių terminio stabilumo tyrimas oksidacinėje aplinkoje**

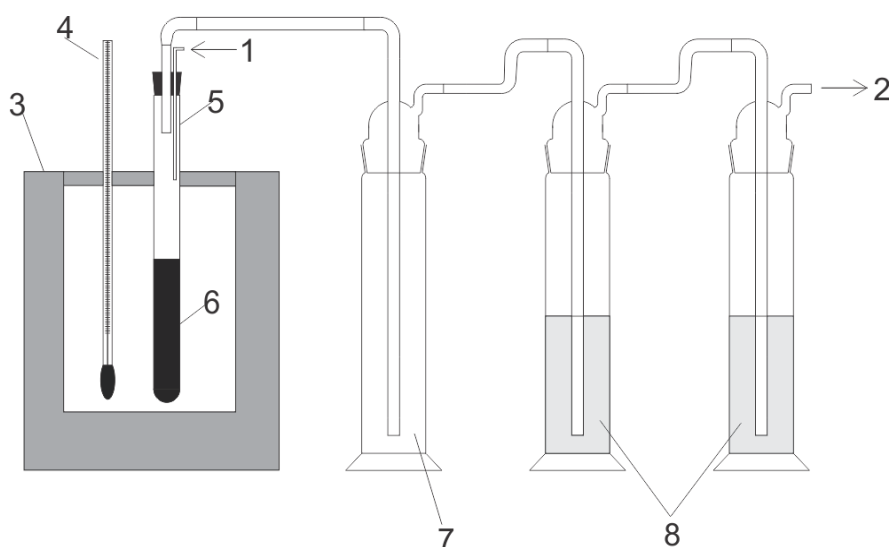
Tyrimo metodas pagrįstas bandinio masės liekanos kiekybiniu matavimu precizinėmis svarstyklėmis, paveikus bandinį  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūra ir išlaikant tokioje temperatūroje 30 minučių. Junginių terminio stabilumo tyrimas atliekamas pagal 2.1 paveiksle pavaizduotą schemą. Temperatūros kėlimo greitis yra apytiksliai  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  greičiu. Tyrimas atliekamas oro aplinkoje, kur oro dujų srauto greitis iš kompresoriaus yra  $\sim 210 \text{ ml}/\text{min}$ . Bandinio masė 2-3 g.



2.1 pav. Junginių terminio stabilumo analizės schema: 1 – kaitinimo krosnelė; 2 – bandinys; 3 – mėgintuvėlis; 4 – termometras; 5 – oro dujų srautas iš kompresoriaus; 6 – išmetamosios dujos.

### Terminio skaidymo produktų tyrimas dujų chromatografijos – masių spektrometrijos metodais

Tyrimo metodas pagrįstas terminės destrukcijos metu išsiskiriančių lakiųjų junginių kokybine analize dujų chromatografijos – masių spektrometrijos metodais. Lokieji junginiai sulaikomi iš dujų srauto panaudojant Drekselio indų sistemą, kaip pavaizduota 2.2 paveiksle.



2.2 pav. Junginių terminio stabilumo analizės schema: 1 – oro dujų srautas iš kompresoriaus; 2 – išmetamosios dujos; 3 – kaitinimo krosnelė; 4 – termometras; 5 – mėgintuvėlis; 6 – bandinys; 7 – tuščias Drekselio indas atliekantis apsauginio barjero funkciją; 8 – Drekselio indai užpildyti acetonu.

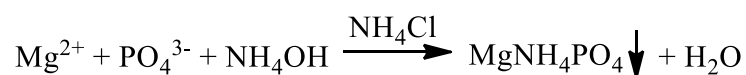
Junginių terminė destrukcija vykdoma lėtai, per 30 min., keliant temperatūrą nuo 250 °C iki 300 °C. Oro dujų srauto greitis iš kompresoriaus yra ~50 ml/min. Bandinio kiekis – 2 g. Po kaitinimo iš Drekselio indų paimamas acetono mėginys ir dujų chromatografijos – masių spektrometrijos metodais identifikuojami išsiskybę junginiai.

Dujų chromatografijai panaudojama kvarco kapiliaro kolonėlė padengta difenildimetilpolisiloksanu (Rxi-5ms). Kolonėlės matmenys: ilgis - 30 m, vidinis skersmuo – 0,25 mm, difenildimetilpolisiloksano sluoksnio storis – 0,25 μm. Chromatografijos metodo parametrai: srautas per kolonėlę – 0,76 ml/min., šakojimo santykis – 19,8. Kaitinimo režimas: 30 °C temperatūra palaikoma 3 minutes, tuomet kelinama temperatūra 10 °C/min greičiu iki 280 °C ir ši temperatūra palaikoma 5 minutes.

Masių spektrometrijos metodo parametrai: sąsajos su detektoriumi temperatūra - 250 °C, tirpiklio šalinimo laikas – 4 minutės.

### **Fosforo kiekio nustatymas**

Metodas pagrįstas fosfatų išsodinimu iš tirpalo  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  pavidalu (2.3 pav.), kurį nufiltravus yra ištirpinamas ir netiesioginiu metodu nutitruojamas magnio kiekis, pagal kurį yra apskaičiuojamas fosforo kiekis [22].



2.3 pav. Monoamoniomagnio fosfato susidarymo reakcija

Reagentai:

0,1 N EDTA standartinis tirpalas.

0,1 N  $MgSO_4$  standartinis tirpalas.

Eriochromo juodojo T 1% tirpalas.

1 N HCl tirpalas.

pH 10 amoniakinis buferinis tirpalas (100 ml: 7 g  $NH_4Cl$  + 57 ml 25% amoniako tirpalo + distiliuoto vandens praskiedimui iki 100ml)

Polimero bandinys ištirpinamas karštame distiliuotame vandenyje. Polivalentinių metalų priemaišoms maskuoti pilama 10 ml 0,1N EDTA tirpalo. Tuomet pilamas perteklius 1 N  $MgSO_4$  – 20 ml. Tirpalas atvėsinamas ir lėtai lašinamas amoniakinis buferinis tirpalas (pH 10) iki kol



nustoja skirtis nuosėdos. Labai svarbu neleisti pakilti temperatūrai virš ~30 °C lašinant amoniakinį buferinį tirpalą, kadangi aukštesnėje temperatūroje ima formuotis  $Mg(OH)_2$  nuosėdos, kurios stipriai iškraipo rezultatų tikslumą. Nustojus skirtis nuosėdom, įpilami dar keli mililitrai amoniakinio buferinio tirpalo ir paliekama kelioms valandoms nusistoti. Nuosėdos nufiltruojamos ir praplaunamos amoniakiniu buferiniu tirpalu 3 kartus. Popierinis filtras su  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  perkeliamas į kolbą ir užpylus 10 ml 1 N HCl virinamas, kol nuosėdos pilnai ištirpinamos. Tirpalas atskiriamas nuo filtro, kuris toliau praplaunamas karštu distiliuotu vandeniu 5 kartus. Į tirpalą pilamas pamatuotas perteklinis kiekis 0,1 N EDTA tirpalo, Eriochromo T indikatorius ir 2-4 ml pH 10 buferinio tirpalo. EDTA perteklius titruojamas su 0,1 N  $MgSO_4$  standartiniu tirpalu, kol spalva pasikeičia iš mėlynos į raudoną.

Skaičiavimai: kiekvienas sunaudotas 0,1 N EDTA tirpalo mililitras lygus 3,098 mg fosforo kiekiui, arba 9,498 mg  $PO_4^{3-}$  jono kiekiui. Fosforo kiekis apskaičiuojamas ne mažiau kaip iš dviejų lygegrečiai darytų analizių.

### Rūgščių skaičiaus nustatymas

Rūgščių skaičius – tai KOH kiekis (mg), kurio reikia laisvosioms rūgštims, esančioms 1 g medžiagos, neutralizuoti.

Analizinėmis svarstyklėmis pasveriami 0,5 g polimero ir ištirpinama 50 ml distiliuoto vandens lėtai šildant. Tirpalas atvėsinaamas ir titruojamas 0,1 M KOH tirpalu, indikatoriumi naudojant alkoholinį fenolftaleino tirpalą.

Rūgščių skaičius  $N_R$  (mg KOH/g) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$N_R = \frac{V \cdot c \cdot 56,11}{g} \quad (4.1)$$

čia  $V$  ir  $c$  – sunaudoto KOH tirpalo tūris (ml) ir koncentracija, mol/l,  
 56,11 – KOH santykinė molekulinė masė,  
 $g$  – bandinio masė, g.

Rūgščių skaičius apskaičiuojamas ne mažiau kaip iš dviejų lygegrečiai darytų analizių.

## Hidrolizės skaičiaus nustatymas

Hidrolizės skaičius – tai KOH kiekis (mg), kurio reikia neutralizuoti 1 g medžiagos esančioms laisvosioms ir iš esterių susidarantioms rūgštims.

1 g susmulkinto polimero suberiama į 250 ml talpos Erlenmejerio kolbą, polimeras užpilamas 75 ml distiliuoto vandens ir lėtai šildoma, kol polimeras ištirps. Įpylus 25 ml 2 M KOH tirpalo, kolba sujungiama su grįžtamuju aušintuvu, apsaugotu nuo CO<sub>2</sub> kalio šarmo vožtuvu, ir virinama 2 valandas. Mišinys atvėsinaamas ir kalio šarmo perteklius titruojamas 1M HCl tirpalu (indikatorius fenolftaleinas). Tokiomis pat sąlygomis atliekamas kontrolinis bandymas (be tiriamosios medžiagos).

Hidrolizės skaičius  $N_H$  (mg KOH/g) apskaičiuojamas pagal formulę:

$$N_H = \frac{56,11 \cdot (V_1 \cdot c_1 - V_2 \cdot c_2)}{g}, \quad (4.2)$$

čia  $V_1$  ir  $c_1$  – KOH tirpalo tūris (ml) ir koncentracija, mol/l,

$V_2$  ir  $c_2$  – HCl tirpalo tūris (ml) ir koncentracija, mol/l,

56,11 – KOH santykinė molekulinė masė,

$g$  – bandinio masė, g.

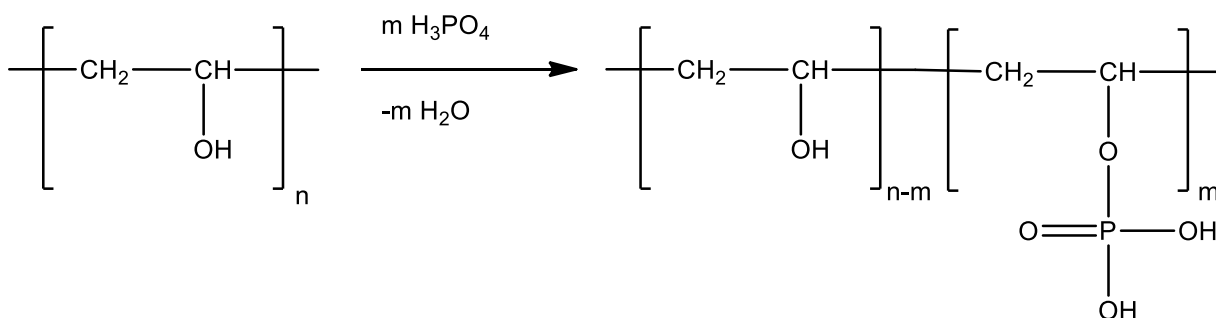
Hidrolizės skaičius apskaičiuojamas ne mažiau kaip iš dviejų lygegrečiai darytų analizių.

### 3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

#### 3.1. Polimeraloginių kitimų reakcijos.

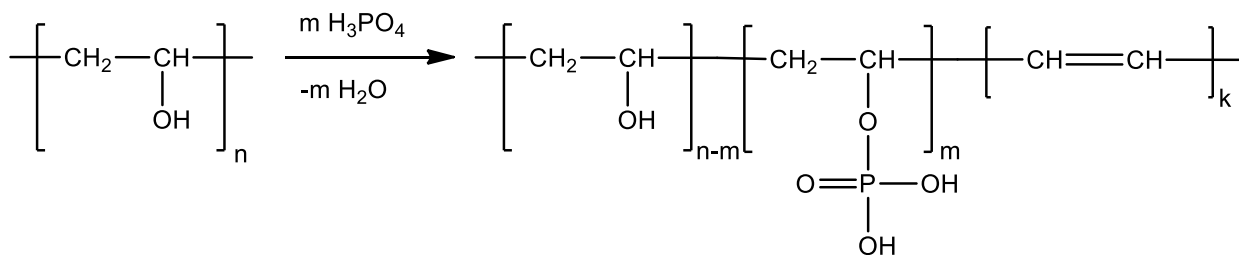
##### **Pilnai hidrolizuoto polivinilo alkoholio fosforolizė**

Atlikta pilnai hidrolizuoto polivinilo alkoholio fosforolizės reakcija, kuri pavaizduota 3.1 paveiksle.



3.1 pav. Pilnai hidrolizuoto polivinilo alkoholio fosforolizės reakcija.

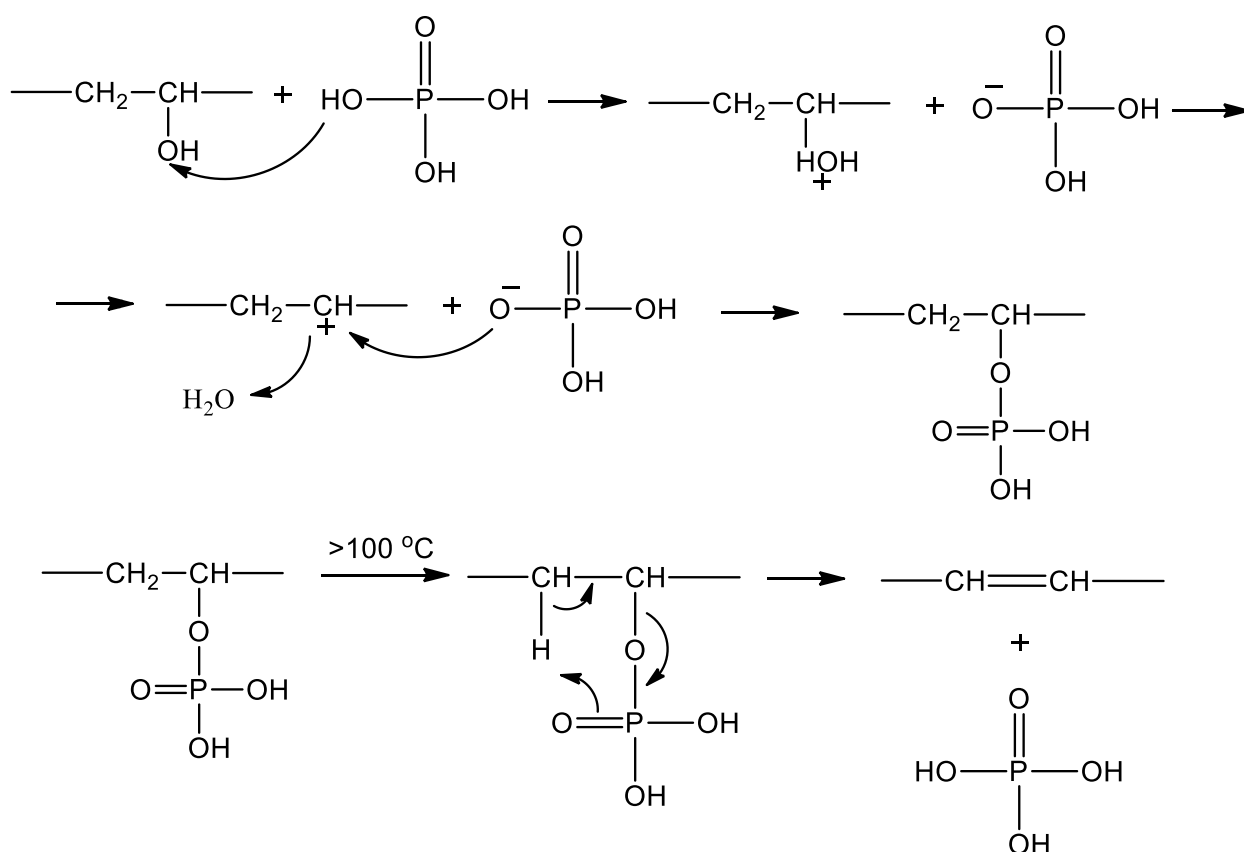
Gautas fosforolizės produktas (PVA-F1) yra gelsvos spalvos, lengvai tirpstantis karštame vandenyje, bet netirpstantis jokiose organiniuose tirpikliuose. Atlikus fosforolizės produkto cheminę analizę nustatytas fosforo kiekis – 0,85 %, rūgščių skaičius – 29,1 mg KOH/g, bei hidrolizės skaičius - 33,4 mg KOH/g. Pakeista hidroksi grupių fosfato grupe – 1,2 %. Literatūroje rasta panašiu metodu atliktos PVA fosforolizės eksperimentų, kurie byloja apie 6,77 % hidroksi grupių pakeitimą fosfato grupe (fosforo kiekis – 4,8 %). Taip stipriai besiskiriantys rezultatai paaiškinami perkaitinimu ir gryninimo metu vykusia hidrolize. Tai patvirtina ilgai vykdyta (24 valandas vietoje 4 valandų) fosforolizės reakcija sintetinant PVA-F4 polimerą. Reakcijos vyksmą galima aprašyti 3.2 paveiksle pateikta reakcija.



3.2 pav. Pilnai hidrolizuoto polivinilo alkoholio 24 valandų fosforolizės reakcija.

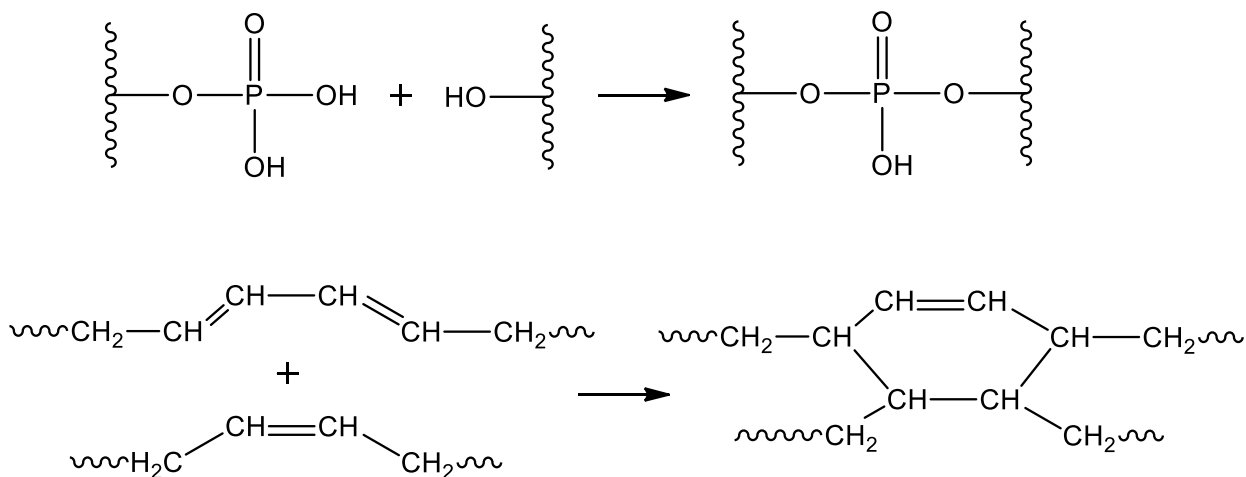
Po reakcijos gautas tamsiai rudas polimero mišinys. Susitinklinęs polimeras išsėdo iš tirpalo stambių klasterių pavidalu. Iš mišinio atskyrus vandenyje tirpią frakciją ir išdžiovinus iki nekintamos masės, polimeras tapo netirpstantis, bet ribotai brinkstantis vandenyje ir netirpus jokiose organiniuose tirpikliuose. Dėl PVA-F4 netirpumo jokiose tirpikliuose nėra galimybės nustatyti fosforo kiekio, rūgščių ir hidrolizės skaičiaus.

Parudavusią polimero išvaizdą galima paaiškinti ilgai vykdytą fosforolizės reakcija didesnėje, nei 100 °C temperatūroje. Reakciją vykdant žemesnėje, nei 100 °C temperatūroje, vyksta tik fosforolizės reakcija, tačiau pakėlus temperatūrą virš 100 °C prasideda dehidrinimo reakcijos, kurios metu atsikyla fosfato grupė nuo polimero makromolekulės, taip mažėjant fosforo kiekiui fosforolizės produkte. Fosforolizės ir dehidrinimo reakcijų mechanizmas pavaizduotas 3.3 paveiksle.



3.3 pav. Fosforolizės ir dehidrinimo reakcijų mechanizmas.

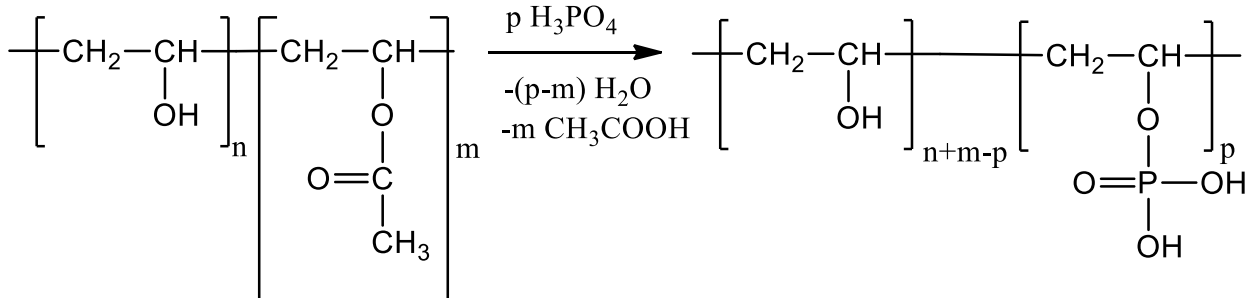
Dehidratuoto ir dehidrinto polimero netirpumą galima aiškinti įvykusiomis sutinklinimo reakcijomis. Makromolekulių tinklinimosi reakcijos gali vykti dėl fosfato grupės reakcijų su gretimomis PVA makromolekulėmis arba dėl galimai vykstančių Dealso-Alderio reakcijų (žr. 3.4 pav.) [21].



3.4 pav. Galimos tinklinimosi reakcijos.

### Nepilnai hidrolizuoto smulkiadispersinio polivinilo alkoholio fosforolizė

Atlikta nepilnai hidrolizuoto smulkiadispersinio polivinilo alkoholio fosforolizės reakcija, kuri pavaizduota 3.5 paveiksle.



3.5 pav. Nepilnai hidrolizuoto smulkiadispersinio polivinilo alkoholio fosforolizės reakcija.

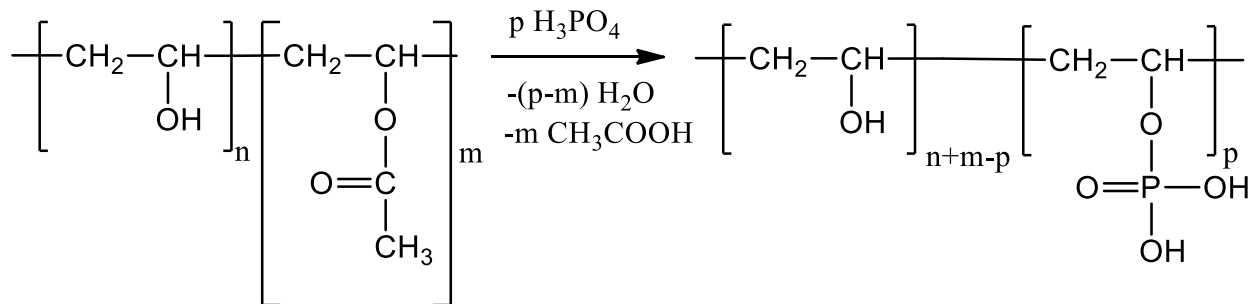
Gautas fosforolizės produktas (PVA-F2) yra gelsvos spalvos, lengvai tirpstantis karštame vandenyje, bet netirpstantis jokiose organiniuose tirpikliuose. Fosforolizės metu vyksta ir rūgšties katalizuojama esterių hidrolizė, todėl acetilinės grupės yra pilnai hidrolizuojamos. Tai patvirtina po fosforolizės reakcijos juntamas acto rūgšties kvapas bei IR spektrinė analizė (žr. 3.2 skyrių, 3.11 pav.). Atlikus fosforolizės produkto cheminę analizę nustatytas fosforo kiekis – 4,5 %, rūgščių skaičius – 155,4 mg KOH/g, bei hidrolizės skaičius - 77 mg KOH/g. Pakeista hidroksi grupių fosfato grupė – 6,35 %. Palyginus su PVA-F1polimero chemine analize, gautas fosforo kiekis yra daugiau nei 5 kartus didesnis ir atitinka literatūroje aprašytus fosforolizės

rezultatus. To priežastis – optimali reakcijos temperatūra (žr. polimeraloginių kitimų reakcijų apibendrinimą).

Nustatytas hidrolizės skaičius yra mažesnis už rūgščių skaičių. Manoma, kad šarminės hidrolizės metu susidaro polifosfatai, su kuriais, priklausomai nuo susidarančių polifosfatų grandies ilgio, galėtų reaguoti 2-3 kartus mažiau KOH. Literatūroje to aptikti nepavyko, tačiau rasta informacijos apie polifosfatų susiformavimą panaudojant šarminių metalų fosfato druskas [27].

### Nepilnai hidrolizuoto stambiadispersinio polivinilo alkoholio fosforolizė

Atlikta nepilnai hidrolizuoto stambiadispersinio polivinilo alkoholio fosforolizės reakcija, kuri pavaizduota 3.6 paveiksle.

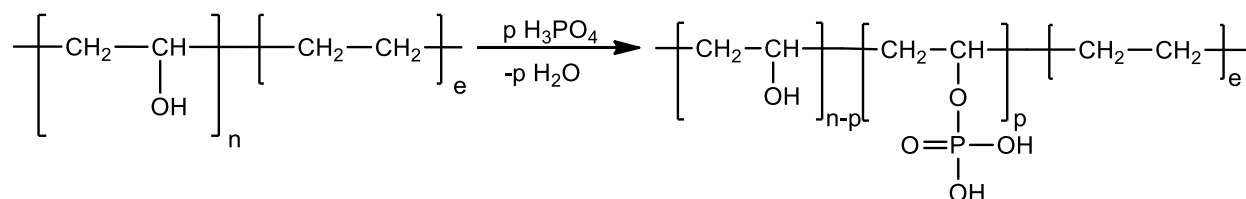


3.6 pav. Nepilnai hidrolizuoto stambiadispersinio polivinilo alkoholio fosforolizės reakcija.

Gautas fosforolizės produktas (PVA-F3) yra gelsvos spalvos, lengvai tirpstantis karštame vandenyje, bet netirpstantis jokiose organiniuose tirpikliuose. Kaip ir PVA-F2 sintezės atveju, fosforolizės metu vyksta ir rūgšties katalizuojama esterių hidrolizė, todėl acetilinės grupės yra pilnai hidrolizuojamos. Tai vėlgi patvirtina po reakcijos juntamas acto rūgšties kvapas ir IR spektrinė analizė (žr. 3.2 skyrių, 3.12 pav.). Atlikus fosforolizės produkto cheminę analizę nustatytas fosforo kiekis – 0,9 %, rūgščių skaičius – 30,7 mg KOH/g, bei hidrolizės skaičius – 37,7 mg KOH/g. Pakeista hidroksi grupių fosfato grupe – 1,27 %. Palyginus su PVA-F1 polimero chemine analize, gautas fosforo kiekis yra panašus, tačiau gerokai mažesnis, nei PVA-F2 polimero. Besiskiriantys rezultatai paaiškinami perkaitinimu ir gryninimo metu vykusia hidrolize (žr. polimeraloginių kitimų reakcijų apibendrinimą).

### Pilnai hidrolizuoto etileno-vinilo alkoholio kopolimero fosforolizė

Atlikta pilnai hidrolizuoto etileno-vinilo alkoholio kopolimero fosforolizės reakcija, kuri pavaizduota 3.7 paveiksle.

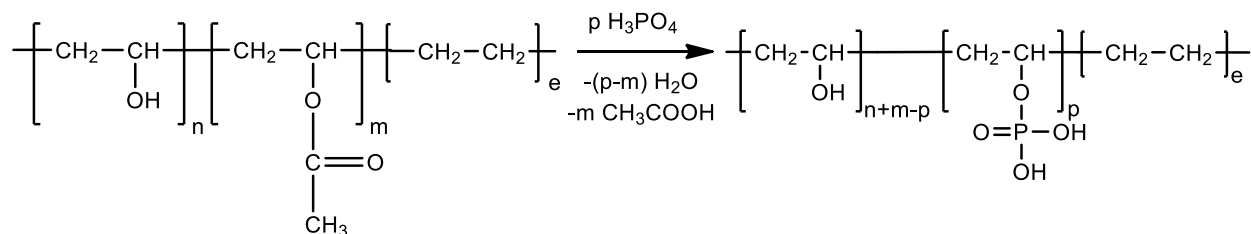


3.7 pav. Pilnai hidrolizuoto etileno-vinilo alkoholio kopolimero fosforolizės reakcija.

Gautas fosforolizės produktas (PVA-E-F1) yra šviesiai gelsvos spalvos, sunkiai tirpstantis karštame vandenyje bei netirpstantis jokiose organiniuose tirpikliuose. Sunkesnis tirpimas paaiškinamas dideliu kiekiu etileno grandžių. Atlikus fosforolizės produkto cheminę analizę nustatytas fosforo kiekis – 0,5 %, rūgščių skaičius – 17 mg KOH/g, bei hidrolizės skaičius – 19,6 mg KOH/g. Tai mažiausiu fosforo kiekiu pasižymintis fosforolizės produktas. To priežastis vėlgi yra perkaitinimas ir gryninimo metu vykusi hidrolizė (žr. polimerologinių kitimų reakcijų apibendrinimą). Taip pat fosforo kiekį įtakoti galėjo didelis kiekis etileno grandžių, kurios fosforolizės metu išlieka nmodifikuotos.

### Nepilnai hidrolizuoto etileno-vinilo alkoholio kopolimero fosforolizė

Atlikta pilnai hidrolizuoto etileno-vinilo alkoholio kopolimero fosforolizės reakcija, kuri pavaizduota 3.8 paveiksle.



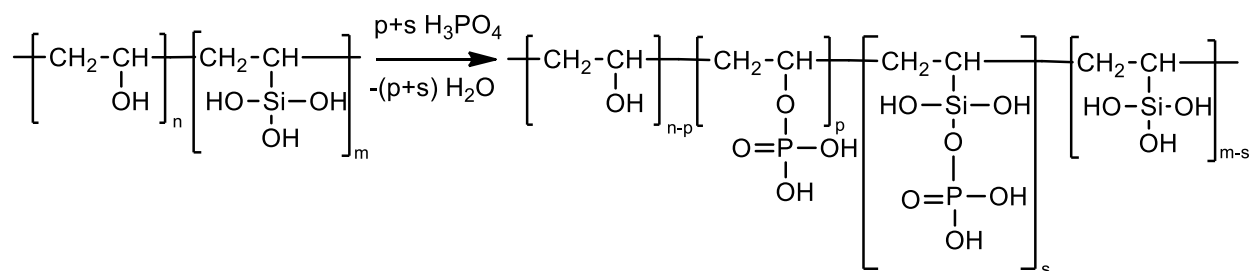
3.8 pav. Nepilnai hidrolizuoto etileno-vinilo alkoholio kopolimero fosforolizės reakcija.

Gautas fosforolizės produktas (PVA-E-F2) yra šviesiai gelsvos spalvos, lengvai tirpstantis karštame vandenyje bei netirpstantis jokiose organiniuose tirpikliuose. Lengvesnis tirpimas, nei

PVA-E-F1 polimero, paaiškinamas mažu kiekiu etileno grandžių. Kaip ir PVA-F2, PVA-F3 sintezės atvejais, fosforolizės metu vyksta rūgšties katalizuojama esterių hidrolizė, todėl acetilinės grupės yra pilnai hidrolizuojamos. Tai vėlgi patvirtina po reakcijos juntamas acto rūgšties kvapas ir IR spektrinė analizė (žr. 3.2 skyrių, 3.15 pav.). Atlikus fosforolizės produkto cheminę analizę nustatytas fosforo kiekis – 0,8 %, rūgščių skaičius – 27,5 mg KOH/g, bei hidrolizės skaičius – 33,8 mg KOH/g. Cheminės analizės rezultatai panašūs į PVA-F1, PVA-F3 gautus rezultatus. Mažo fosforo kiekio priežastys vėlgi yra perkaitinimas ir gryninimo metu vykusi hidrolizė (žr. polimeraloginių kitimų reakcijų apibendrinimą).

### Pilnai hidrolizuoto vinilo silanolio - vinilo alkoholio kopolimero fosforolizė

Atlikta pilnai hidrolizuoto etileno-vinilo alkoholio kopolimero fosforolizės reakcija, kuri pavaizduota 3.9 paveiksle.



3.9 pav. Pilnai hidrolizuoto vinilo silanolio - vinilo alkoholio kopolimero fosforolizės reakcija.

Gautas fosforolizės produktas (PVA-Si-F1) yra gelsvos spalvos, lengvai tirpstantis karštame vandenyje, bet netirpstantis jokiose organiniuose tirpikliuose. Atlikus fosforolizės produkto cheminę analizę nustatytas fosforo kiekis – 0,95 %, rūgščių skaičius – 33,8 mg KOH/g, bei hidrolizės skaičius – 37,2 mg KOH/g. Ištirtas fosforo kiekis yra vienas iš didžiausių, tačiau tai vis tiek neprilygsta PVA-F2 polimero fosforo kiekiui. Priežastys vėlgi yra perkaitinimas ir gryninimo metu vykusi hidrolizė (žr. polimeraloginių kitimų reakcijų apibendrinimą).



## Polimeraloginių kitimų reakcijų apibendrinimas

Nors PVA fosforolizė buvo atliekama kaip įmanoma panašiu metodu, tačiau gauti junginiai skiriasi fosforo kiekiu, kuris yra kiekybinis fosforolizės reakcijos rodiklis. Paaiškėjo, jog kritiniai veiksniai, sąlygojantys fosforolizės reakcijos vyksmą yra temperatūra ir polimero gryninimas.

Kaip jau minėta anksčiau, esant didesnei, nei 100 °C temperatūrai, fosforolizės reakcijos metu vyksta dehidrinimo reakcija atskylant fosforo rūgščiai (žr. 3.3 pav.), todėl esant perkaitinimui, dehidrinimo reakcijos greitis tampa lygus fosforolizės reakcijos greičiui. Dėl šios priežasties, fosforolizės produktai įgauna gelsvą arba tamsesnę spalvą, bei pasižymi mažu fosforo kiekiu. Šiame darbe vykdant fosforolizės reakcijas, temperatūra buvo ribojama pagal tirpiklio virimo temperatūrą (vanduo – 100 °C), tačiau tepalo vonios temperatūra buvo skirtinga. Paaiškėjo, kad PVA-F2 atveju tepalo vonios temperatūra siekė 105 °C, kai visais kitais atvejais tepalo vonios temperatūra siekė 120-130 °C. Tai patvirtina įvykdyta pilnai hidrolizuoto polivinilo alkoholio fosforolizė 3 dienas esant 50 °C temperatūrai. Gautas fosforolizės produktas yra baltos spalvos ir pasižymi dideliu fosforo kiekiu (~5 %).

Gryninimo atlikimas taip pat turi įtakos fosforo kiekiui, kadangi stipriai praskiestuose fosforolizuotų polimerų vandeniniuose tirpaluose vyksta prisijungusios fosfato grupės hidrolizė iki polivinilo alkoholio.

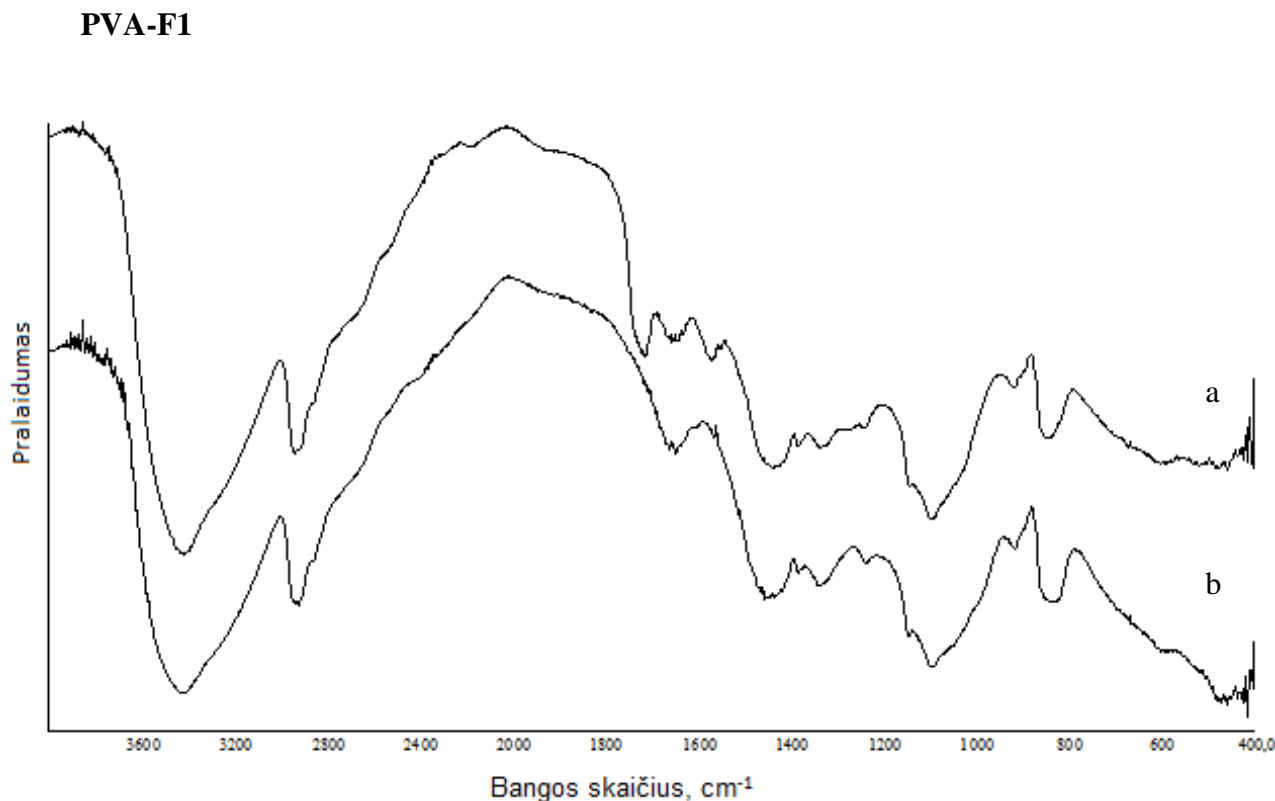
Rūgščių skaičius yra tiesiogiai proporcingas fosforo kiekiui, todėl siekiant greitai sužinoti fosforo kiekį, pakanka nustatyti rūgščių skaičių, kurio nustatymas užtrunka labai trumpai. Fosforo kiekį galima apskaičiuoti pagal formulę (3.1):

$$P\% = \frac{N_R}{34,5} \quad (3.1)$$

čia  $N_R$  - rūgščių skaičius, mg KOH/g.  
34,5 – eksperimentiškai nustatyta reikšmė.

### 3.2. Junginių IR spektrinės analizės rezultatai.

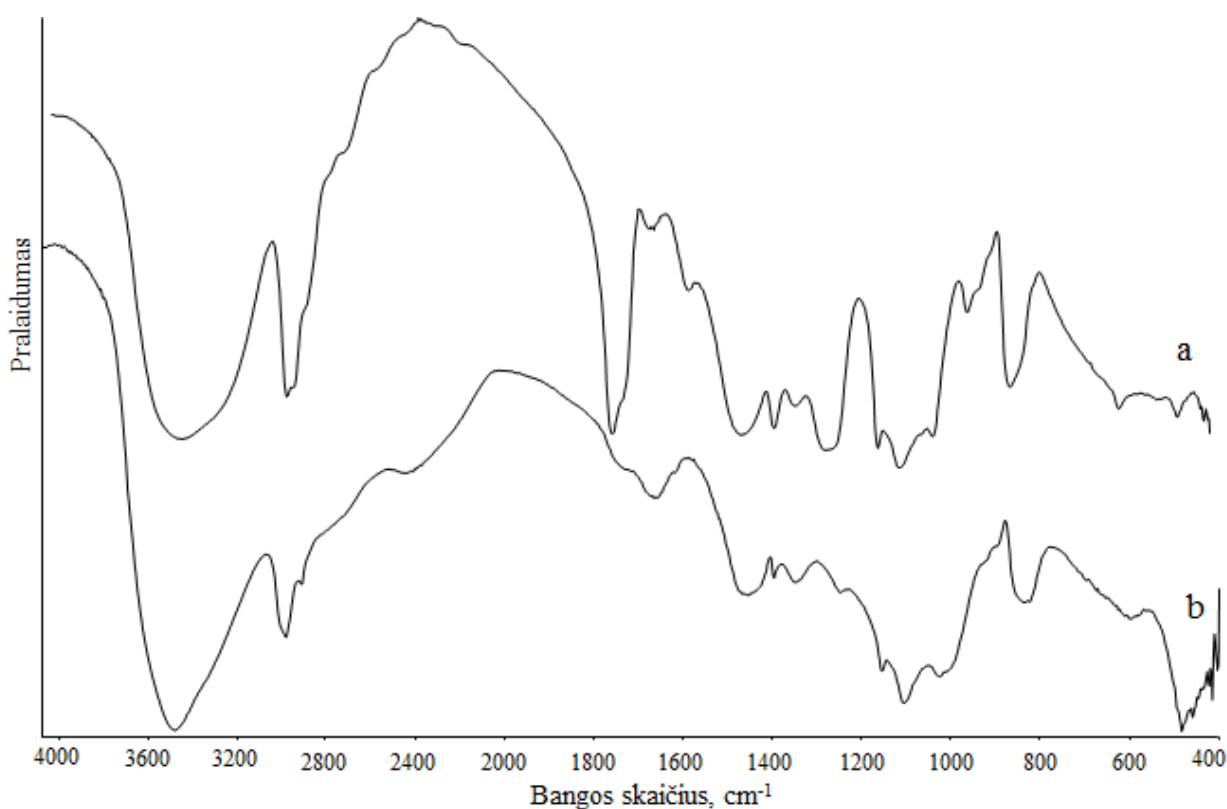
Siekiant kokybinės junginių funkcinių grupių analizės, buvo pasitelkta infraraudonųjų spindulių analizės spektroskopija. Jos metu buvo identifikuoti fosfatų ir azoto junginių ryšiai su polimero makromolekulėmis.



3.10 pav. PVA-117 (a) ir PVA-F1 (b) spektrai.

PVA-117 ir PVA-F1 spektruose (žr. 3.10 pav.) ties 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  gauta plati absorbcijos smailė, kuri atitinka  $-\text{OH}$  ryšio valentinius virpesius.  $-\text{CH}_2-$  ryšio valentiniai virpesiai matomi ties 3000-2840  $\text{cm}^{-1}$ , kaip vidutinio intensyvumo absorbcijos smailė. C-O-P ryšio valentiniai svyravimai matomi ties 1094  $\text{cm}^{-1}$ , tačiau C-O-P ryšio virpesių absorbcijos smailė persidengia su  $>\text{CH-OH}$  ryšio virpesių absorbcijos smaile, todėl C-O-P ryšio virpesius PVA-F1 spektre išskirti galima praplatėjusia absorbcijos smaile. P=O ryšio virpesiai registruojami ties 1239  $\text{cm}^{-1}$ , kaip mažo intensyvumo absorbcijos smailė. PVA-F1 spektre ties 1650  $\text{cm}^{-1}$  matoma mažo intensyvumo absorbcijos smailė, kuri būdinga fosforolizės produktam dėl fosfato grupės sorbuoto vandens [23].

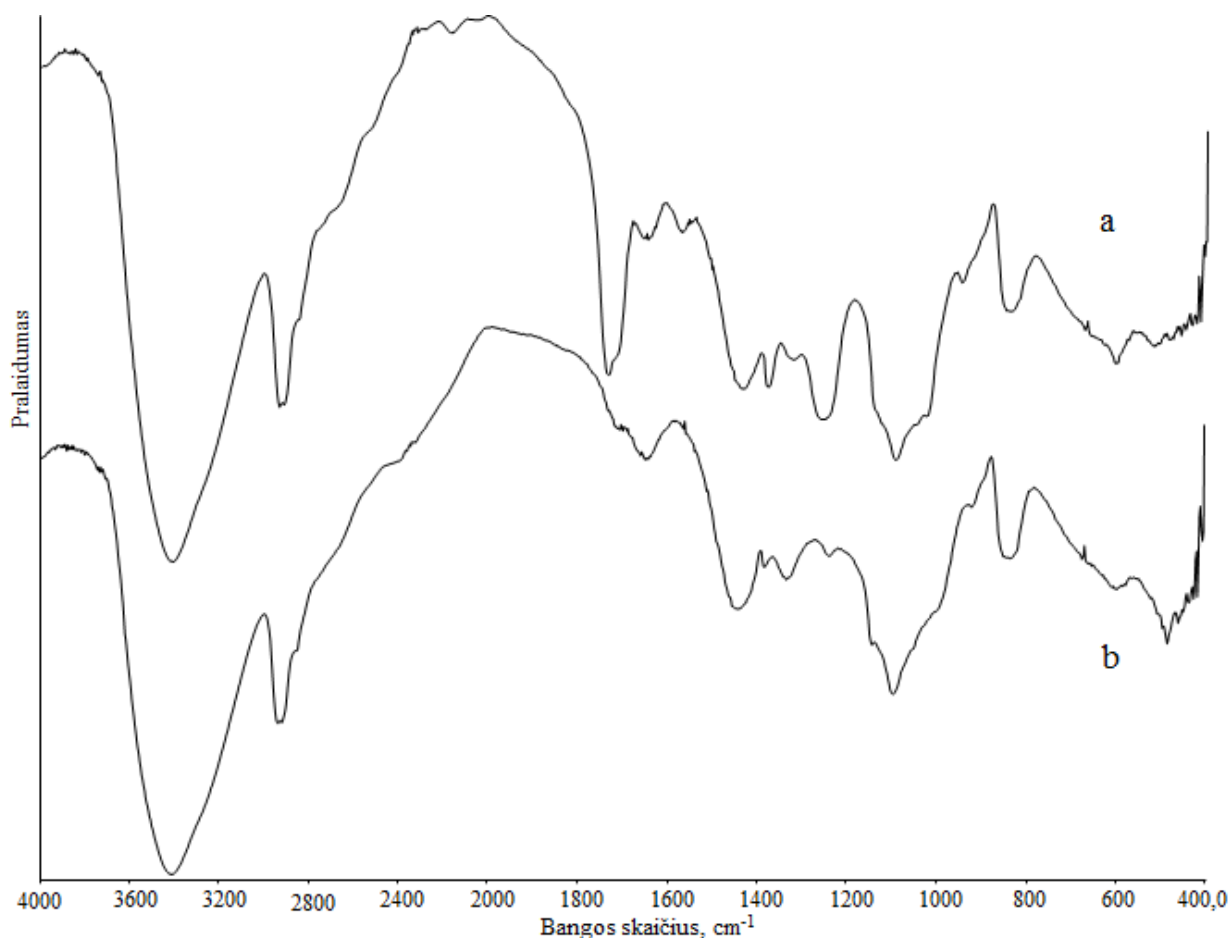
## PVA-F2



3.11 pav. PVA-217S (a) ir PVA-F2 (b) spektrai.

PVA-117S ir PVA-F2 spektruose (žr. 3.11 pav.) ties 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  registruojama plati absorbcijos smailė, kuri priskirta  $-\text{OH}$  grupės valentiniams virpesiams.  $-\text{CH}_2-$  grupės valentiniai virpesiai registruojami ties 3000-2840  $\text{cm}^{-1}$ , kaip vidutinio intensyvumo absorbcijos smailė. Ties 1740  $\text{cm}^{-1}$  PVA 217S polimere registruojama didelio intensyvumo absorbcijos smailė, kuri identifikuoja  $\text{C}=\text{O}$  ryšio virpesius acetilinėse grupėse, kurios fosforolizės reakcijos metu yra hidrolizuojamos. Tai patvirtina po fosforolizės reakcijos juntamas acto kvapas bei PVA-F2 spektre išnykusi  $\text{C}=\text{O}$  ryšio virpesių absorbcijos smailė. Kaip ir ankstesniame spektre,  $\text{C}-\text{O}-\text{P}$  ryšio valentiniai svyravimai matomi ties 1090  $\text{cm}^{-1}$  bei  $\text{C}-\text{O}-\text{P}$  ryšio virpesių absorbcijos smailė persidengia su  $>\text{CH}-\text{OH}$  ryšio virpesių absorbcijos smaile, todėl  $\text{C}-\text{O}-\text{P}$  ryšio virpesius PVA-F2 spektre atskirti galima praplatėjusia absorbcijos smaile, kuri palyginant su PVA-F1 spektre registruojama  $\text{C}-\text{O}-\text{P}$  ryšio virpesių absorbcijos smaile, yra stipriau praplatėjusi. Tai galima paaikškinti didesniu kiekiu prisijungusių fosfato grupių PVA-F2 polimere.  $\text{P}=\text{O}$  ryšio virpesių smailė užregistruota ties 1239  $\text{cm}^{-1}$ , kaip mažo intensyvumo absorbcijos smailė. PVA-F2 spektre ties 1648  $\text{cm}^{-1}$  vėlgi matoma mažo intensyvumo smailė, kuri būdinga fosforolizės produktam dėl fosfato grupės sorbuoto vandens.

## PVA-F3



3.12 pav. PVA 18-88 (a) ir PVA-F3 (b) spektrai.

PVA 18-88 ir PVA-F3 spektruose (žr. 3.12 pav.) ties 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  registruojama plati absorbcijos smailė, kuri identifikuoja  $-\text{OH}$  ryšio valentinius virpesius.  $-\text{CH}_2$  - ryšio valentiniai svyravimai registruojami ties 3000-2840  $\text{cm}^{-1}$ , kaip vidutinio intensyvumo absorbcijos smailė. Ties 1735  $\text{cm}^{-1}$  PVA 18-88 polimere registruojama didelio intensyvumo absorbcijos smailė, kuri atitinka  $\text{C}=\text{O}$  ryšio virpesius acetilinėse grupėse, kurios fosforolizės reakcijos metu yra hidrolizuojamos. Tai įrodo po fosforolizės reakcijos juntamas acto rūgšties kvapas bei PVA-F3 spektre išnykusi  $\text{C}=\text{O}$  ryšio virpesių absorbcijos smailė. Kaip ir ankstesniuose spektruose,  $\text{C}-\text{O}-\text{P}$  ryšio valentiniai virpesiai registruojami ties 1095  $\text{cm}^{-1}$  bei  $\text{C}-\text{O}-\text{P}$  ryšio virpesių absorbcijos smailė persidengia su  $>\text{CH}-\text{OH}$  ryšio virpesių absorbcijos smaile, todėl  $\text{C}-\text{O}-\text{P}$  ryšio virpesius PVA-F3 spektre atskirti galima išplatėjusia absorbcijos smaile.  $\text{P}=\text{O}$  ryšio virpesiai užregistruoti ties 1239  $\text{cm}^{-1}$ , kaip mažo intensyvumo absorbcijos smailė. PVA-F3 spektre ties 1644  $\text{cm}^{-1}$  užregistruota mažo intensyvumo absorbcijos smailė, kuri būdinga fosforolizės produktam dėl fosfato grupės sorbuoto vandens.

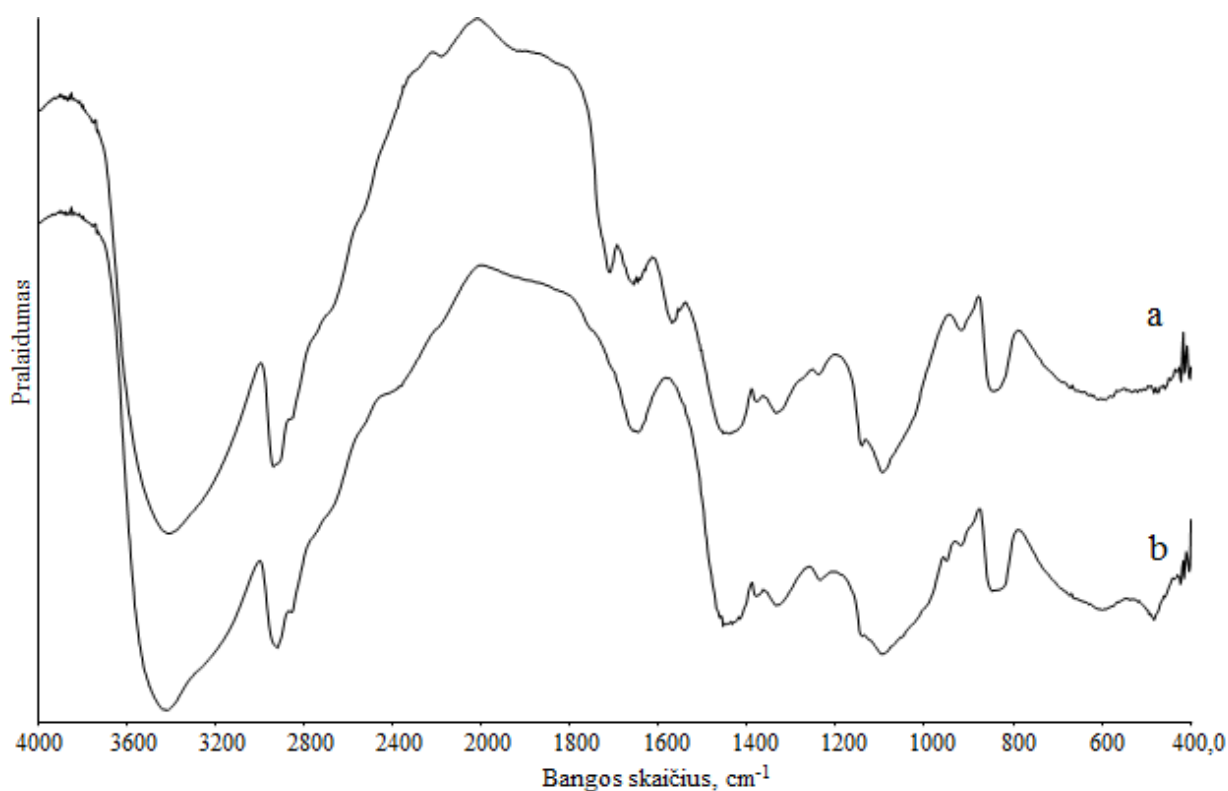
## PVA-F4



3.13 pav. PVA-117 (a) ir PVA-F4 (b) spektrai.

PVA-117 ir PVA-F4 spektruose (žr. 3.13 pav.) ties 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  registruojama plati absorbcijos smailė, kuri atitinka  $-\text{OH}$  ryšio valentinius svyravimus.  $-\text{CH}_2-$  ryšio valentiniai svyravimai registruojami ties 3000-2840  $\text{cm}^{-1}$ , kaip vidutinio intensyvumo absorbcijos smailė. Kaip ir ankstesniuose spektruose, C-O-P ryšio valentiniai virpesiai registruojami ties 1093  $\text{cm}^{-1}$  bei C-O-P ryšio virpesių absorbcijos smailė persidengia su  $>\text{CH-OH}$  ryšio virpesių absorbcijos smaile, todėl C-O-P ryšio virpesius PVA-F4 spektre išskirti yra galima praplatėjusia absorbcijos smaile. Tačiau palyginus su PVA 117 ir PVA-F1 spektrais, C-O-P ryšio virpesių absorbcijos smailė yra mažesnio intensyvumo, kuri paaiškinama dėl sintezės metu įvykusios dehidracijos. P=O ryšio virpesių smailė registruojama ties 1239  $\text{cm}^{-1}$ , kaip mažo intensyvumo absorbcijos smailė. PVA-F4 spektre ties 1632  $\text{cm}^{-1}$  registruojama mažo intensyvumo absorbcijos smailė, kuri būdinga fosforolizės produktam dėl fosfato grupės sorbuoto vandens.

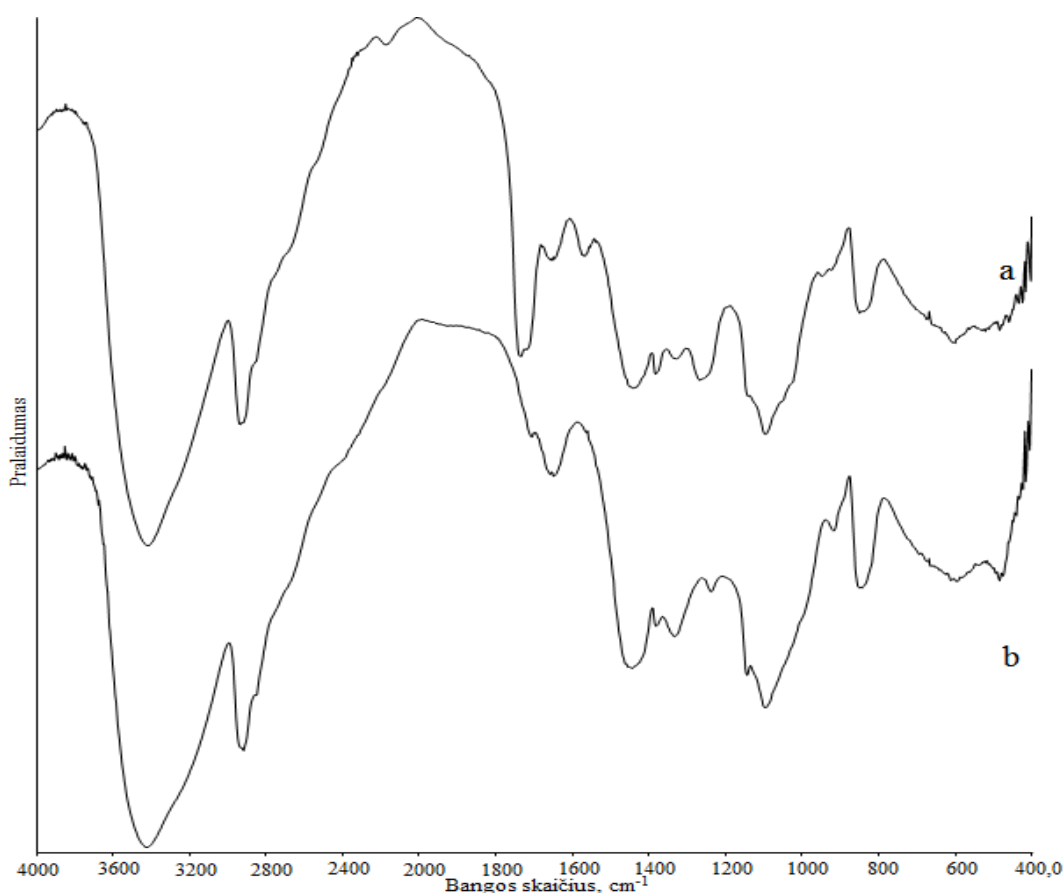
## PVA-E-F1



3.14 pav. EXCEVAL HR 3010 (a) ir PVA-E-F1 (b) spektrai.

EXCEVAL HR 3010 ir PVA-E-F1 spektruose (žr. 3.14 pav..) ties 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  registruojama plati absorbcijos smailė, kuri atitinka  $-\text{OH}$  ryšio valentinius virpesius.  $-\text{CH}_2-$  ryšio valentiniai virpesiai registruojami ties 3000-2840  $\text{cm}^{-1}$ , kaip didelio intensyvumo absorbcijos smailė, kuri palyginus su ankstesnių spektrų absorbcijos smailėm yra intensyvesnė. Tai paaiškinama didesniu kiekiu  $-\text{CH}_2-$  grupių polimere, kurios yra komonomero (etileno) sudėtyje. Kaip ir ankstesniuose spektruose, C-O-P ryšio valentiniai svyravimai registruojami ties 1095  $\text{cm}^{-1}$  bei C-O-P ryšio virpesių absorbcijos smailė persidengia su  $>\text{CH-OH}$  ryšio virpesių absorbcijos smaile, todėl C-O-P ryšio virpesius PVA-E-F1 spektre išskirti galima praplatėjusia absorbcijos smaile. P=O ryšio virpesiai registruojami ties 1237  $\text{cm}^{-1}$ , kaip mažo intensyvumo absorbcijos smailė. PVA-E-F1 spektre ties 1646  $\text{cm}^{-1}$  registruojama mažo intensyvumo absorbcijos smailė, kuri būdinga fosforolizės produktam dėl fosfato grupės sorbuoto vandens.

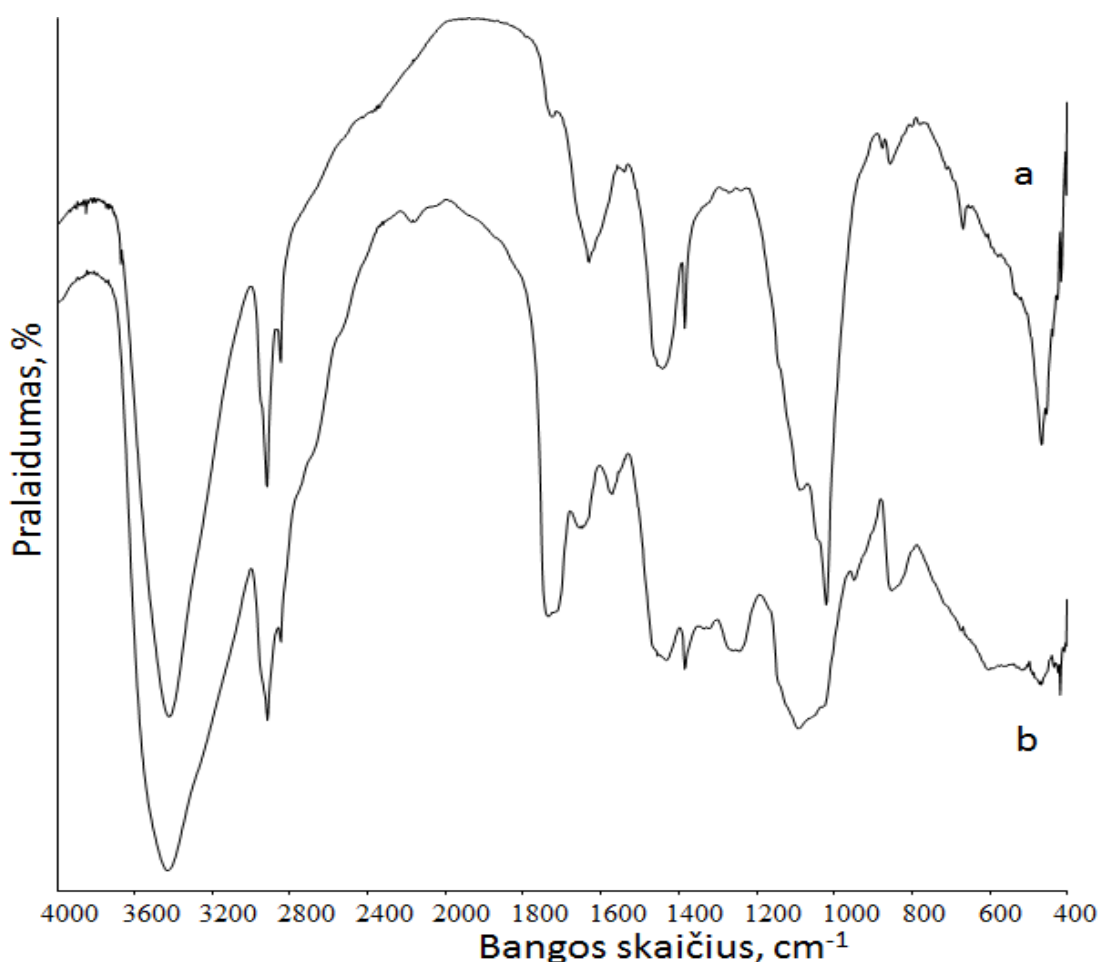
## PVA-E-F2



3.15 pav. EXCEVAL RS-1717 (a) ir PVA-E-F2 (b) spektrai.

EXCEVAL RS-1717 ir PVA-E-F2 spektruose (žr. 3.15 pav.) ties 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  registruojama plati absorbcijos smailė, kuri atitinka  $-\text{OH}$  ryšio valentinius virpesius.  $-\text{CH}_2-$  ryšio valentiniai virpesiai registruojami ties 3000-2840  $\text{cm}^{-1}$ , kaip mažo intensyvumo absorbcijos smailė, kuri yra mažesnio intensyvumo smailė, nei PVA-E-F1. Tai paaiškinama mažesniu kiekiu  $-\text{CH}_2-$  grupių polimere, kadangi EXCEVAL RS-1717 yra mažiau etileno grandžių, nei EXCEVAL HR 3010. Ties 1736  $\text{cm}^{-1}$  EXCEVAL RS-1717 polimere registruojama didelio intensyvumo absorbcijos smailė, kuri identifikuoja  $\text{C}=\text{O}$  ryšio virpesius acetilinėse grupėse, kurios fosforolizės reakcijos metu yra hidrolizuojamos. Tai patvirtina po fosforolizės reakcijos juntamas acto kvapas bei PVA-E-F2 spektre išnykusi  $\text{C}=\text{O}$  ryšio virpesių absorbcijos smailė. Kaip ir ankstesniuose spektruose,  $\text{C}-\text{O}-\text{P}$  ryšio virpesių valentiniai svyravimai matomi ties 1095  $\text{cm}^{-1}$  bei  $\text{C}-\text{O}-\text{P}$  ryšio virpesių absorbcijos smailė persidengia su  $>\text{CH}-\text{OH}$  ryšio virpesių absorbcijos smaile, todėl  $\text{C}-\text{O}-\text{P}$  ryšio virpesius PVA-E-F2 spektre išskirti galima praplatėjusia absorbcijos smaile.  $\text{P}=\text{O}$  ryšio virpesiai registruojami ties 1235  $\text{cm}^{-1}$ , kaip mažo intensyvumo absorbcijos smailė. PVA-E-F2 spektre ties 1650  $\text{cm}^{-1}$  registruojama mažo intensyvumo absorbcijos smailė, kuri būdinga fosforolizės produktam dėl fosfato grupės sorbuoto vandens.

## PVA-Si-F1



3.16 pav. PVA-Si-F1 (a) ir R1130 (b) spektrai.

PVA-Si-F1 ir R1130 spektruose (žr. 3.16 pav.) ties 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  registruojama plati absorbcijos smailė, kuri atitinka  $-\text{OH}$  ryšio valentinius virpesius.  $-\text{CH}_2-$  ryšio valentiniai virpesiai registruojami ties 3000-2840  $\text{cm}^{-1}$ , kaip vidutinio intensyvumo absorbcijos smailė. Ties 1735  $\text{cm}^{-1}$  R1130 polimere registruojama didelio intensyvumo absorbcijos smailė, kuri identifikuoja  $\text{C}=\text{O}$  ryšio virpesius acetalinėse grupėse, kurios fosforolizės reakcijos metu yra hidrolizuojamos. Tai patvirtina po fosforolizės reakcijos PVA-Si-F1 spektre išnykusi acetilo grupės absorbcijos smailė.  $\text{C}-\text{O}-\text{P}$  ryšio valentiniai svyravimai registruojami ties 1020  $\text{cm}^{-1}$  bei  $\text{C}-\text{O}-\text{P}$  ryšio virpesių absorbcijos smailė persidengia su  $>\text{CH}-\text{OH}$  ryšio virpesių absorbcijos smaile, todėl  $\text{C}-\text{O}-\text{P}$  ryšio virpesius išskirti galima praplatėjusia absorbcijos smaile. PVA-Si-F1 spektre ties 1632  $\text{cm}^{-1}$  registruojama mažo intensyvumo absorbcijos smailė, kuri būdinga fosforolizės produktam dėl fosfato grupės sorbuoto vandens.

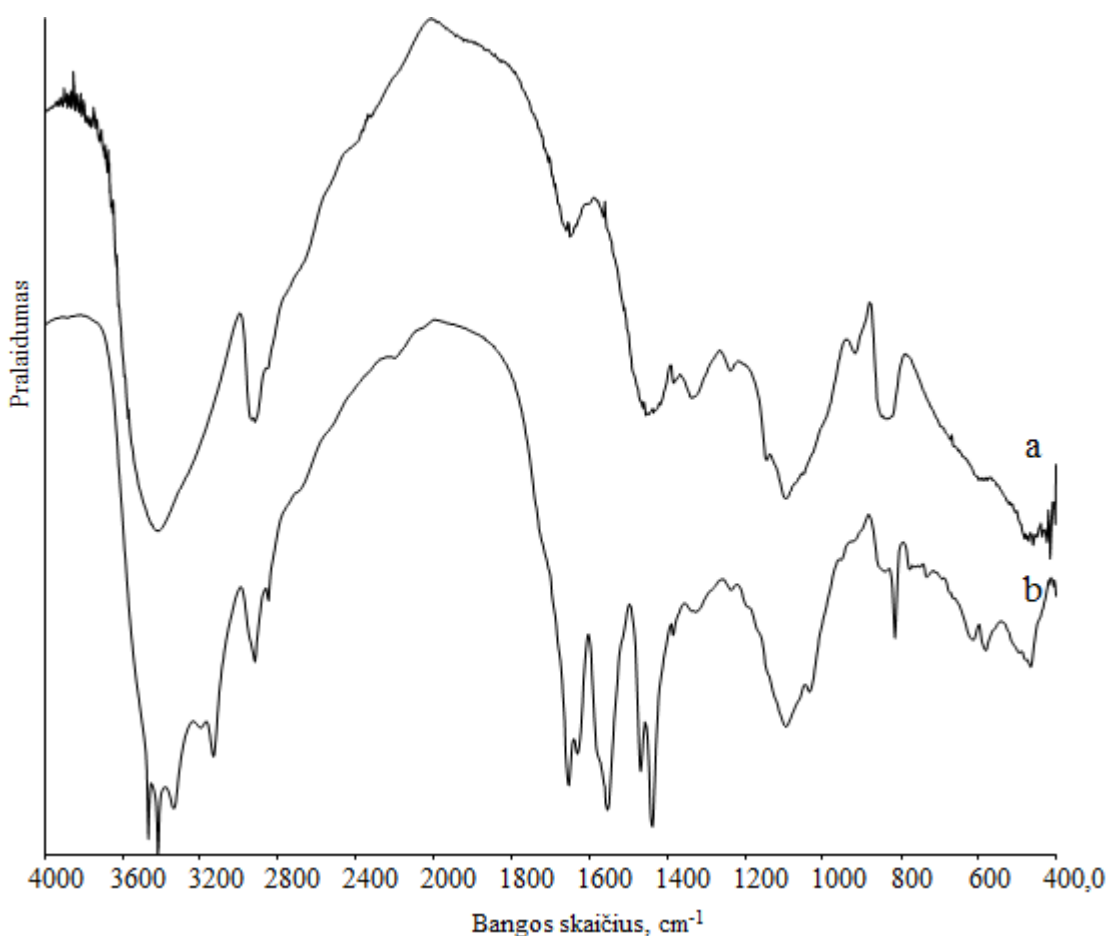




3.17 pav. PVA-F1 (a) ir PVA-F-N1 (b) spektrai.

PVA-F1 ir PVA-F-N1 spektruose (žr. 3.17 pav.) ties 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  registruojama plati absorbcijos smailė, kuri atitinka  $-\text{OH}$  ryšio valentinius virpesius, tačiau PVA-F-N1 atveju smailė gauta siauresnė.  $-\text{CH}_2-$  ryšio valentiniai virpesiai matomi ties 3000-2840  $\text{cm}^{-1}$ , kaip vidutinio intensyvumo absorbcijos smailė. Tiek PVA-F1, tiek PVA-F-N1 spektruose C-O-P ryšio valentiniai svyravimai matomi ties 1094  $\text{cm}^{-1}$  bei C-O-P ryšio virpesių absorbcijos smailė persidengia su  $>\text{CH-OH}$  ryšio absorbcijos smaile, todėl C-O-P ryšio virpesius PVA-F1 spektre išskirti galima praplatėjusia absorbcijos smaile. Abejuose spektruose P=O ryšio virpesiai registruojami ties 1239 $\text{cm}^{-1}$ , kaip mažo intensyvumo absorbcijos smailės. Spektruose ties 1650  $\text{cm}^{-1}$  registruojama mažo intensyvumo absorbcijos smailė, kuri būdinga fosforolizės produktam dėl fosfato grupės sorbuoto vandens. Absorbcijos smailių poslinkių rasti nepavyko bei nerasta  $\text{NH}_3^+$  grupės absorbcijos smailės, todėl sprendžiant pagal IR spektrinę analizę, amoniako prijungti nepavyko.

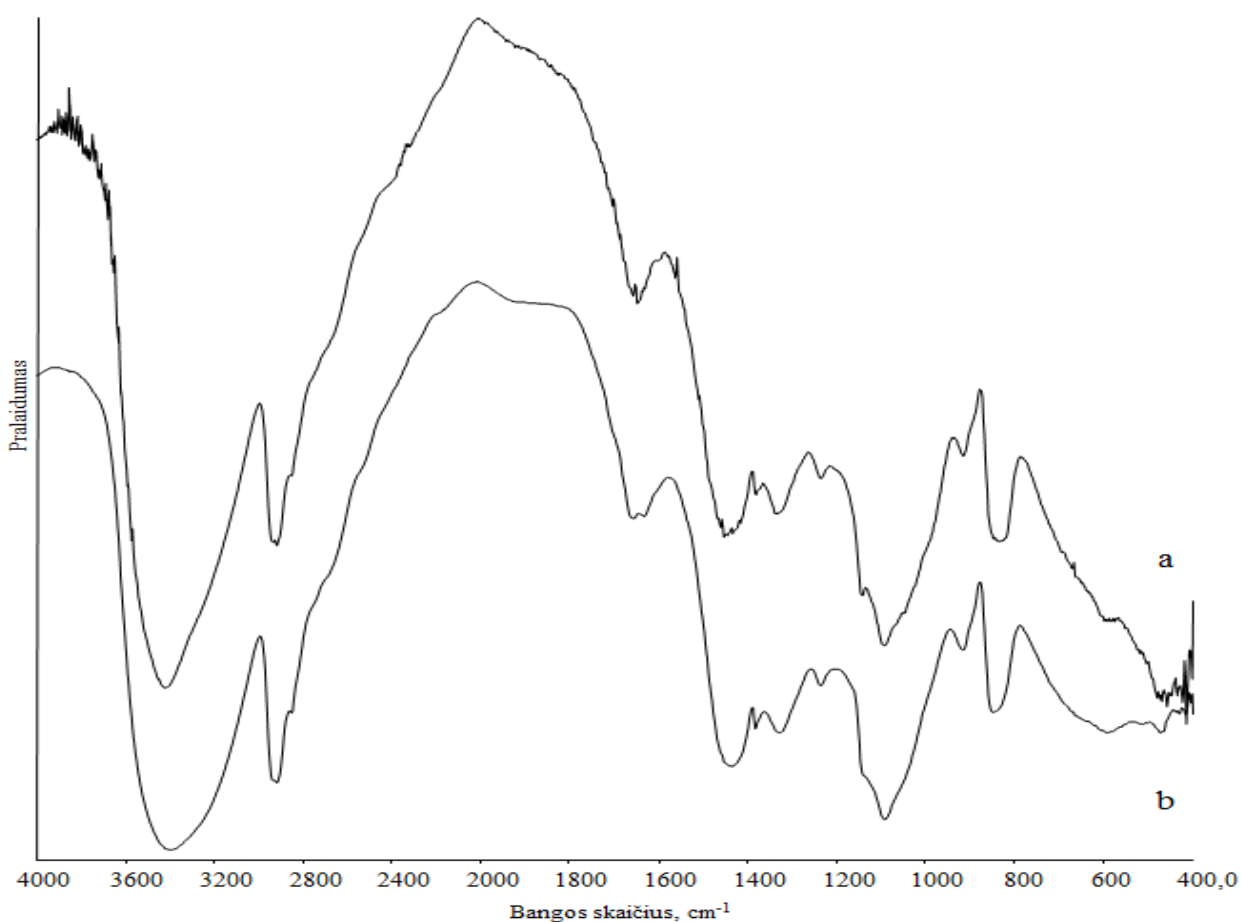
## PVA-F-N2



3.18 pav. PVA-F1 (a) ir PVA-F-N2 (b) spektrai.

Lyginant PVA-F1 ir PVA-F-N2 spektrus (žr. 3.18 pav.) ties 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  registruojama plati  $-\text{OH}$  ryšio virpesių absorbcijos smailė, kuri yra persidengusi su  $-\text{NH}_2$  ( $3340 \text{ cm}^{-1}$ ) ir  $\text{NH}_3^+$  ( $3135 \text{ cm}^{-1}$ ) grupių virpesių absorbcijos smailėmis.  $\text{NH}_3^+$  ryšio virpesių identifikavimas yra kokybinis azoto prijungimo reakcijos rodiklis.  $-\text{CH}_2-$  ryšio valentiniai virpesiai matomi vienodai ties 3000-2840  $\text{cm}^{-1}$ , kaip vidutinio intensyvumo absorbcijos smailė. Tiek PVA-F1, tiek PVA-F-N2 spektruose C-O-P ryšio valentiniai svyravimai matomi ties 1094  $\text{cm}^{-1}$  bei C-O-P ryšio virpesių absorbcijos smailė persidengia su  $>\text{CH-OH}$  ryšio virpesių absorbcijos smaile, todėl C-O-P ryšio virpesius PVA-F1 spektre išskirti galima praplatėjusia absorbcijos smaile. Abejuose spektruose P=O ryšio virpesiai registruojami ties 1239  $\text{cm}^{-1}$ , kaip mažo intensyvumo absorbcijos smailės. PVA-F1 spektre 1650  $\text{cm}^{-1}$  registruojama mažo intensyvumo sorbuoto vandens virpesių absorbcijos smailė, kuri po azoto įvedimo reakcijos persidengia su  $\text{C}=\text{NH}_2$  ( $1653 \text{ cm}^{-1}$ ) ryšio virpesių absorbcijos smaile. PVA-F-N2 spektre ties 1554  $\text{cm}^{-1}$  ir 1460  $\text{cm}^{-1}$  registruojamos didelio intensyvumo absorbcijos smailės, kurios identifikuoja  $\text{C}=\text{N}$  valentinius ir N-H deformacinius svyravimus.

## PVA-F-N3

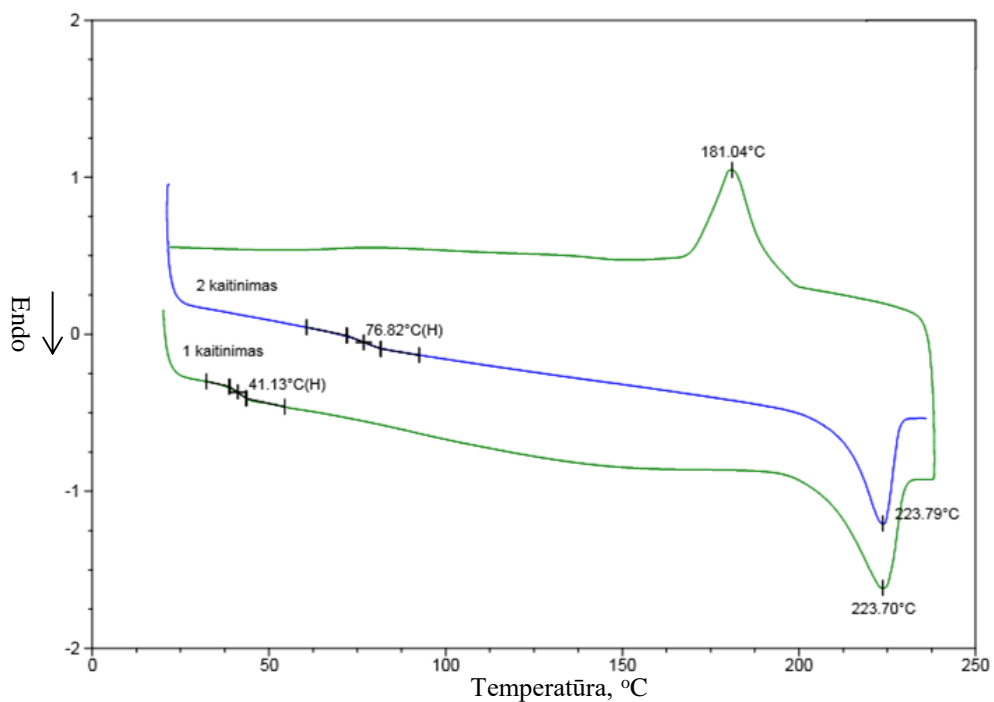


3.19 pav. PVA-F1 (a) ir PVA-F-N3 (b) spektrai.

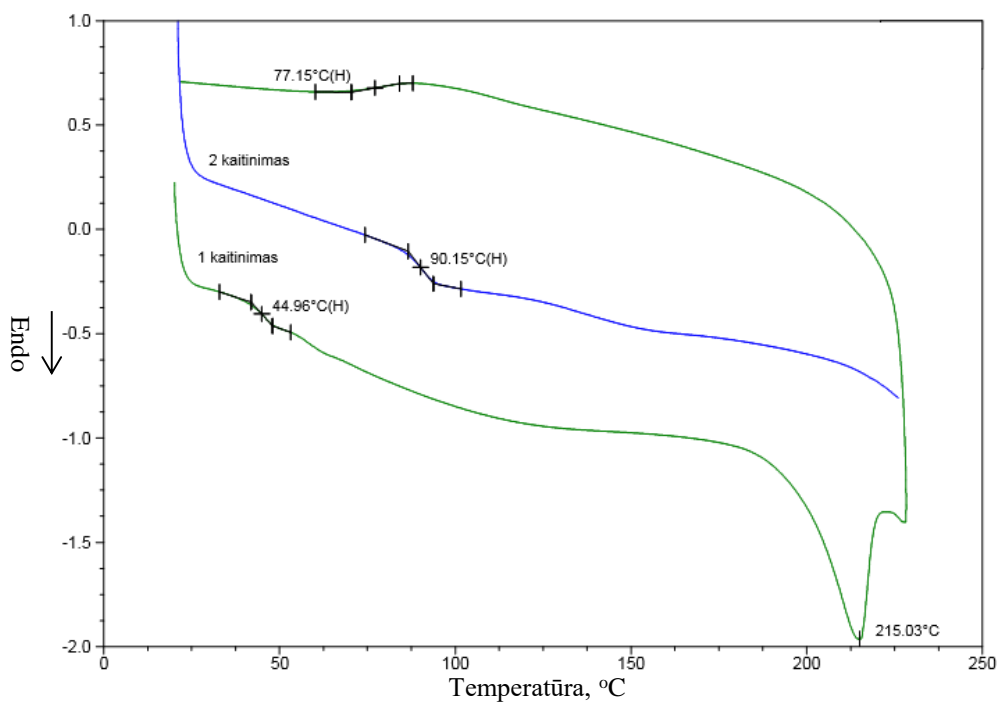
PVA-F1 ir PVA-F-N3 spektruose (žr. 3.19 pav.) ties 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  užregistruota plati absorbcijos smailė, kuri identifikuoja  $-\text{OH}$  ryšio valentinius virpesius..  $-\text{CH}_2-$  ryšio valentiniai virpesiai užregistruoti ties 3000-2840  $\text{cm}^{-1}$ , kaip vidutinio intensyvumo absorbcijos smailė. Tiek PVA-F1, tiek PVA-F-N3 spektruose C-O-P ryšio valentiniai svyravimai matomi ties 1094  $\text{cm}^{-1}$  bei C-O-P ryšio virpesių absorbcijos smailė persidengia su  $>\text{CH-OH}$  ryšio virpesių absorbcijos smaile, todėl C-O-P ryšio virpesius PVA-F1 spektre išskirti galima praplatėjusia absorbcijos smaile. Abejuose spektruose P=O ryšio virpesiai registruojami ties 1239 $\text{cm}^{-1}$ , kaip mažo intensyvumo absorbcijos smailės. Spektruose ties 1650  $\text{cm}^{-1}$  užregistruota mažo intensyvumo absorbcijos smailė, kuri yra būdinga fosforolizės produktam dėl fosfato grupės sorbuoto vandens. Kaip ir PVA-F-N1 atveju, absorbcijos smailių poslinkių rasti nepavyko bei nerasta  $\text{NH}_3^+$  ryšio virpesių absorbcijos smailės, kuri yra kokybinis azoto prijungimo reakcijos rodiklis. Todėl išanalizavus IR spektrinę analizę, karbamido prijungti nepavyko.

### 3.3. Terminēs analizēs rezultātai

#### PVA-F1

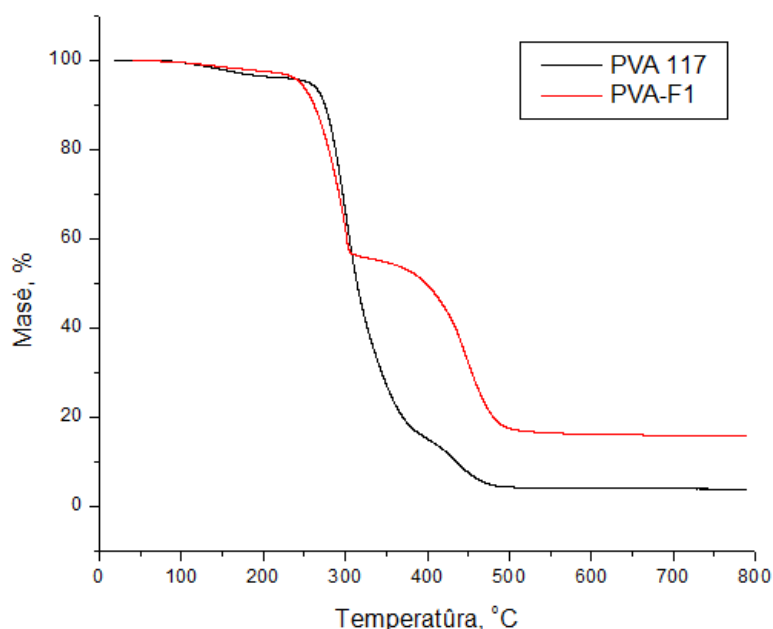


3.20 pav. PVA 117 DSK analizēs kreivēs.



3.21 pav. PVA-F1 DSK analizēs kreivēs.

Iš PVA 117 (3.20 pav.) ir PVA-F1 (žr. 3.21 pav.) DSK kreivių pirmojo kaitinimo metu matomos skirtingos lydymosi temperatūros: PVA 117 – 223,7 °C; PVA F1 – 215,03 °C. Stiklėjimo temperatūros pirmojo kaitinimo metu skiriasi nežymiai. Vėsinimo metu PVA 117 DSK kreivėje matomas kristalizacijos procesas prie 181,04 °C, tuo tarpu PVA-F1 DSK kreivėje kristalizacijos proceso nematyti. Antrojo kaitinimo metu PVA 117 lydymosi temperatūra išlieka panaši, kai PVA F1 lydymosi virsmo nematyti. Stiklėjimo temperatūra antrojo kaitinimo metu PVA-F1 yra 13,13 °C didesnė, nei PVA 117. Kristalizacijos ir lydymosi procesų išnykimas bei stiklėjimo temperatūros padidėjimas fosforolizės produkte PVA-F1 tiriamojoje temperatūroje paaiškinamas dėl vykstančių dehidratacijos, dehidrinimo ir tinklinimosi reakcijų sulydymo metu, kurias sukelia trifunkcinė fosfato grupė, prijungta prie polivinilo alkoholio makromolekulės [21].

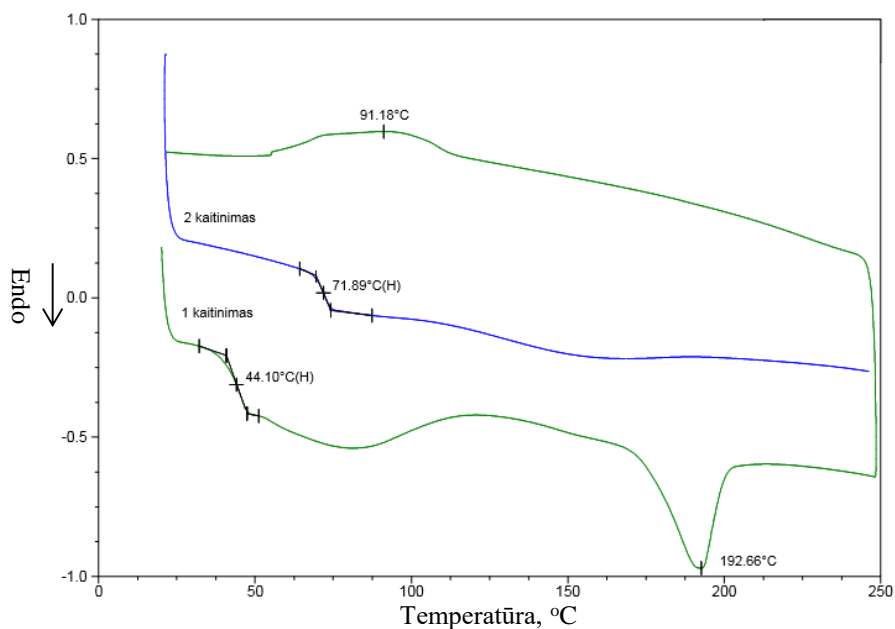


3.22 pav. PVA 117 ir PVA-F1 TG analizės kreivės.

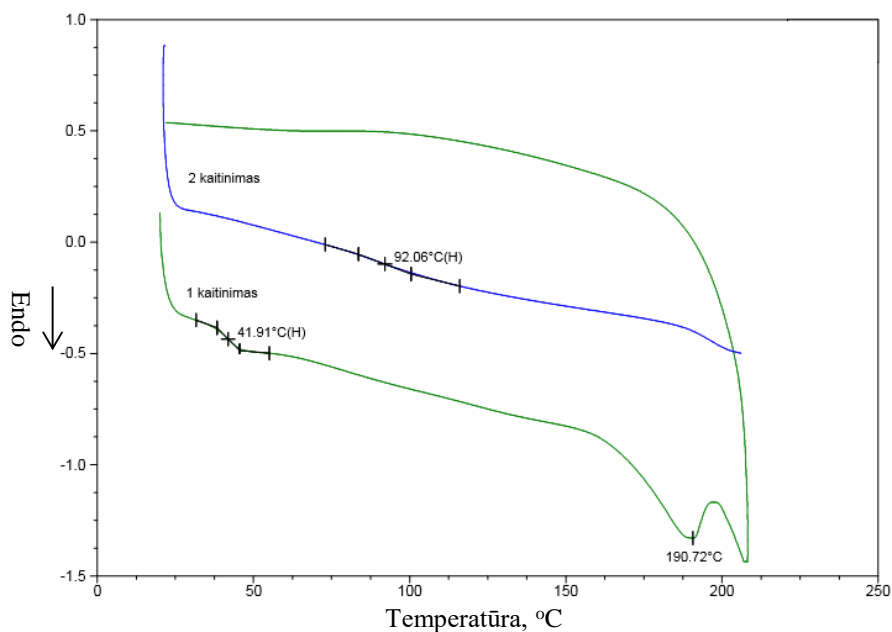
PVA 117 ir PVA-F1 termogramoje (žr. 3.22 pav) matomas skirtingo pobūdžio terminis skilimas. PVA 117 atveju gautas vienos pakopos terminis skilimas ( $T_1 = 275$ ), kuomet vienu metu vyksta dehidratacijos procesai ir polimero destrukcijos procesai. Tačiau PVA-F1 skilimo procesas yra dvipakopis. Šiuo atveju pirmiausiai vyksta masės mažėjimas dėl fosfato grupės katalizuojamos dehidratacijos ( $T_1 = 238$  °C). Antroje skilimo pakopoje vyksta polimero terminiai destrukcijos procesai ( $T_2 = 405$  °C). Galutinė anglies liekana prie 600 °C PVA 117 yra 4 %, kuomet fosforolizuotam polivinilo alkoholyje (PVA-F1) – 16.15 %. Atlikus terminio stabilumo tyrimą oksidacinėje aplinkoje prie 350 °C, PVA 117 atveju gauta masės liekana 34,87 %, kai PVA-F1 atveju – 51.35 %.

Didesnė anglies masės liekana inertinėje aplinkoje bei didesnė masės liekana oksidacinėje aplinkoje fosforolizės produkte PVA-F1 paaiškinama dėl polimero sutinklinimo iki termiškai stabilesnio junginio [19].

## PVA-F2

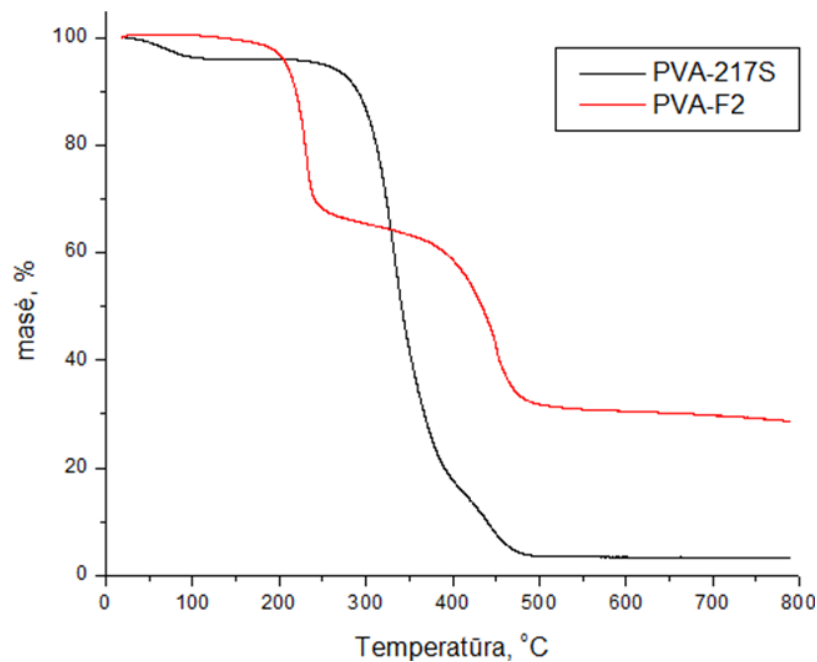


3.23 pav. PVA-217S DSK analizės kreivės.



3.24 pav. PVA-F2 DSK analizės kreivės.

Iš PVA 217S (žr. 3.23 pav.) ir PVA-F2 (žr. 3.24 pav.) DSK kreivių pirmojo kaitinimo metu gautos panašios lydymosi temperatūros, tačiau PVA-F2 atveju iškart po lydymosi virsmo matomas endoterminis procesas prie 205 °C, kuris pažymi vykstančią dehidrataciją. Stiklėjimo temperatūros pirmojo kaitinimo metu skiriasi nežymiai. Vėsinimo metu negauta egzoterminių procesų, kurie parodytų vykstančią kristalizaciją, tačiau PVA 217S atveju prie 91,18 °C matomas nedidelis egzoterminis procesas, kuris gali būti sukeltas dalinės kristalizacijos proceso. Kristalizacijos proceso išnykimas dalinai hidrolizuotame PVA aiškinamas dėl aukštoje temperatūroje (>150 °C) sulydymo metu atsiradusios sąveikos tarp hidrolizuotų PVA fragmentų ir polivinilo acetato fragmentų [24]. Tuo galima paaiškinti ir antruoju kaitinimo metu išnykusį lydymosi procesą. Stiklėjimo temperatūra antrojo kaitinimo metu PVA-F2 polimere yra 20,17 °C didesnė, nei PVA 217S polimero. Kristalizacijos ir lydymosi procesų išnykimas bei didesnė stiklėjimo temperatūra fosforilizės produkte PVA-F2 paaiškinama dėl lydymosi metu vykstančių dehidratacijos ir tinklinimosi reakcijų, kurias sukelia trifunkcinė fosfato grupė, prijungta prie polivinilo alkoholio makromolekulės.



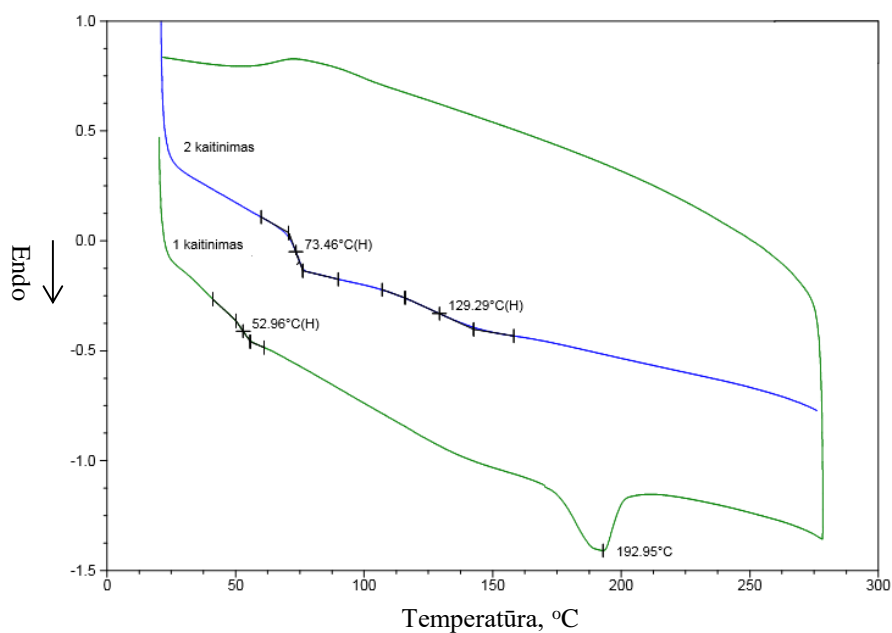
3.25 pav. PVA 217S ir PVA-F2 TG analizės kreivės.

PVA 217S ir PVA-F2 termogramoje (žr. 3.25 pav.) matomas skirtingo pobūdžio terminis skilimas. PVA 217S atveju gautas vienos pakopos terminis skilimas ( $T_1 = 275$ ) kuomet vienu metu vyksta dehidratacijos, deacetilinimo ir polimero destrukcijos procesai. Kaip ir PVA-F1 atveju, PVA-F2 skilimo procesas yra dvipakopis. Šiuo atveju pirmiausiai vyksta masės

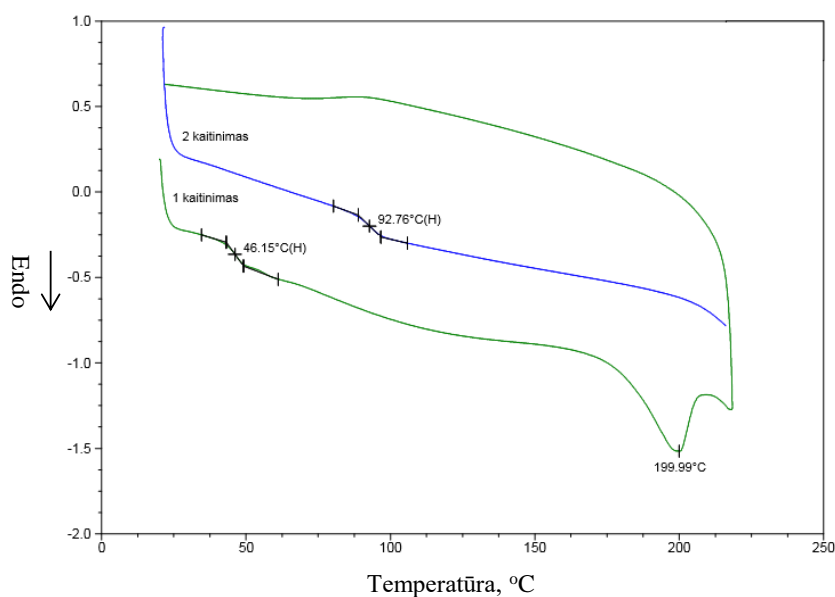
mažėjimas dėl fosfato grupės katalizuojamos dehidratacijos ( $T_1 = 200\text{ }^\circ\text{C}$ ). Antroje skilimo pakopoje vyksta polimero terminiai destrukcijos procesai ( $T_2 = 403\text{ }^\circ\text{C}$ ). Galutinė anglies liekana prie  $600\text{ }^\circ\text{C}$  PVA 217S polimero yra 3,4 %, kuomet fosforolizuotam polivinilo alkoholyje (PVA-F2) – 30,5 %.

Didesnė anglies liekana paaiškinama dėl polimero sutinklinimo iki termiškai stabilesnio junginio.

### PVA-F3



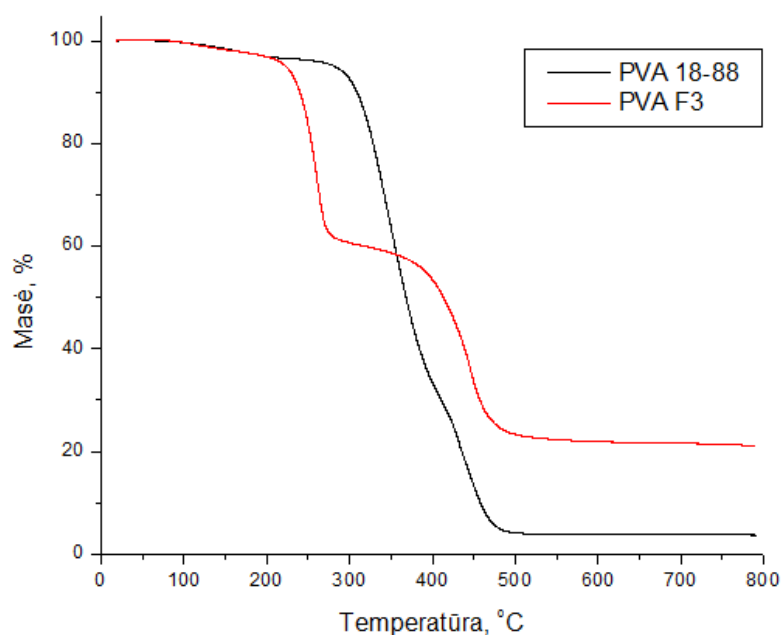
3.26 pav. PVA 18-88 DSK analizės kreivės



3.27 pav. PVA-F3 DSK analizės kreivės



Iš PVA 18-88 (žr. 3.26 pav.) ir PVA-F3 (žr. 3.27 pav.) DSK kreivių pirmojo kaitinimo metu gautos panašios lydymosi temperatūros, tačiau PVA-F3 atveju iškart po lydymosi virsmo matomas endoterminis procesas prie 215 °C, kuris pažymi pradedančią vykti dehidrataciją. Stiklėjimo temperatūros pirmojo kaitinimo metu skiriasi nežymiai. Vėsinimo metu negauta egzoterminių procesų, kurie parodytų vykstančią kristalizaciją. Kaip ir PVA-F2 atveju, kristalizacijos proceso išnykimas dalinai hidrolizuotame PVA aiškinamas dėl aukštoje temperatūroje (>150 °C) sulydymo metu atsiradusios sąveikos tarp hidrolizuotų PVA fragmentų ir polivinilo acetato fragmentų. Tuo taip pat galima paaiškinti ir antruoju kaitinimo metu išnykusį lydymosi procesą. Stiklėjimo temperatūra antrojo kaitinimo metu PVA-F3 polimere yra 19,3 °C didesnė, nei PVA 18-88 polimero. Kristalizacijos ir lydymosi procesų išnykimas bei didesnė stiklėjimo temperatūra fosforolizės produkte PVA-F3 tiriamojoje temperatūroje vėlgi paaiškinamas dėl vykstančių dehidratacijos ir tinklinimosi reakcijų, kurias sukelia trifunkcinė fosfato grupė, prijungta prie polivinilo alkoholio makromolekulės.



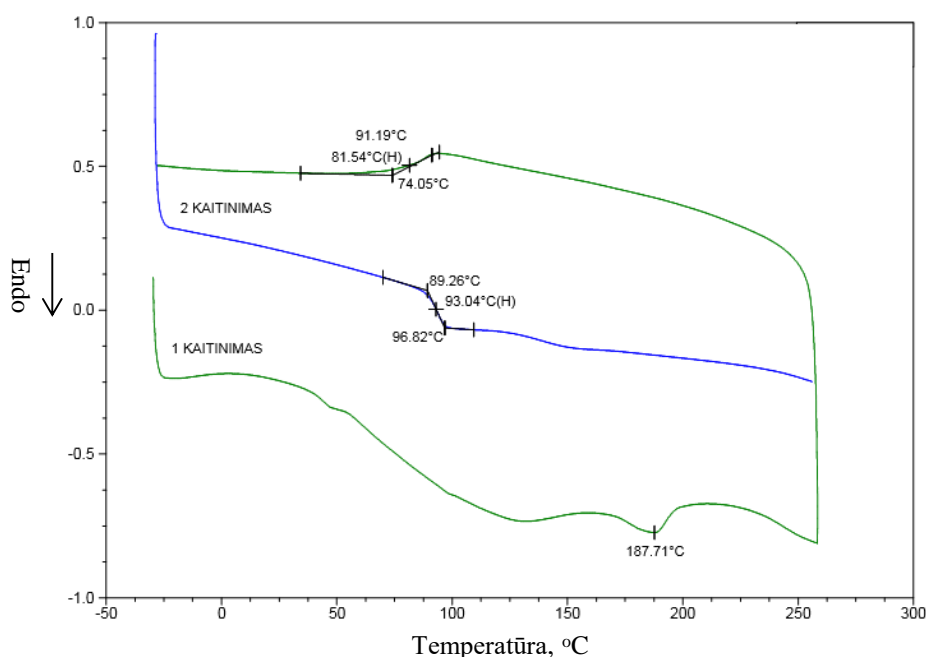
3.28 pav. PVA 18-88 ir PVA-F3 TG analizės kreivės.

PVA 18-88 ir PVA-F3 termogramoje (žr. 3.28 pav.) matomas skirtingo pobūdžio terminis skilimas. PVA 18-88 atveju gautas vienos pakopos terminis skilimas ( $T_1 = 307$ ), kuomet vienu metu vyksta dehidratacijos, deacetilinimo ir polimero destrukcijos procesai. Kaip ir ankstesni fosforolizės produktai, PVA-F3 skilimo procesas yra dvipakopis. Pirmiausiai vyksta masės mažėjimas dėl fosfato grupės katalizuojamos dehidratacijos ( $T_1 = 224$  °C). Antroje skilimo pakopoje vyksta polimero terminiai destrukcijos procesai ( $T_2 = 411$  °C). Galutinė anglies liekana

prie 600 °C PVA 18-88 yra 3,8 %, kuomet fosforolizuotam polivinilo alkoholyje (PVA-F3) – 21,9 %. Atlikus terminio stabilumo tyrimą oksidacinėje aplinkoje prie 350 °C, PVA 18-88 atveju gauta masės liekana 42,69 %, kai PVA-F3 atveju – 56,7 %.

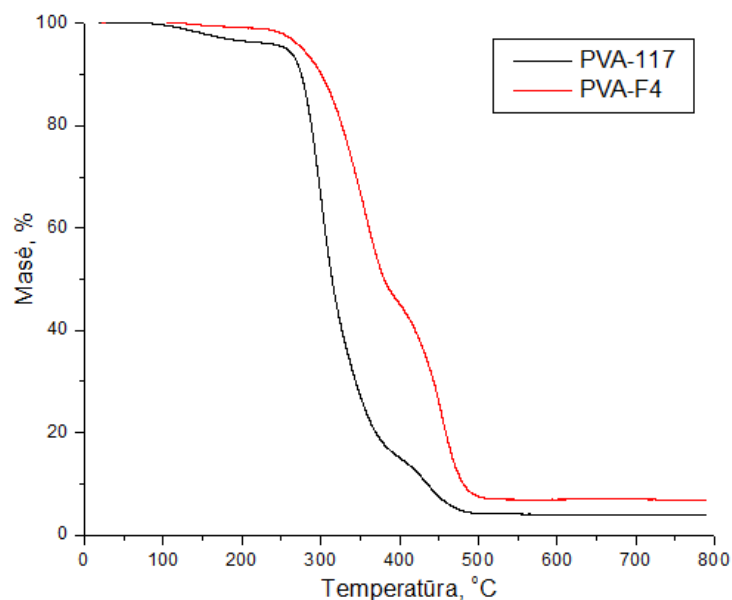
Didesnė anglies masės liekana inertinėje aplinkoje bei didesnė masės liekana oksidacinėje aplinkoje fosforolizės produkte PVA-F3 paaiškinama dėl polimero sutinklinimo iki termiškai stabilesnio junginio.

#### PVA-F4



3.29 pav. PVA-F4 DSK analizės kreivės

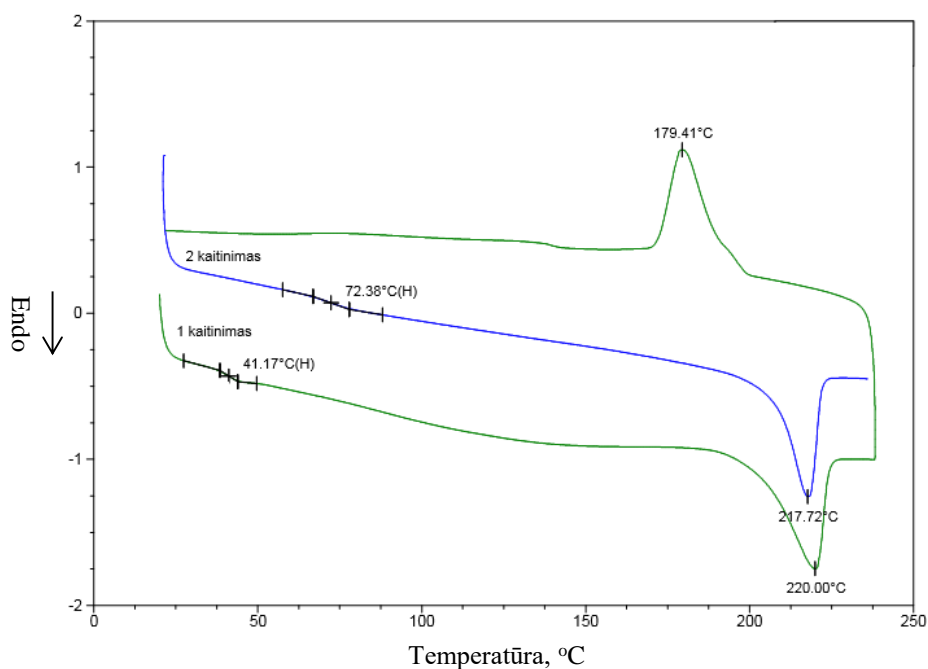
Iš PVA 117 (žr. 3.20 pav.) ir PVA-F4 (žr. 3.29 pav.) DSK kreivių pirmojo kaitinimo metu matomos skirtingos lydymosi temperatūros: PVA 117 – 223,7 °C; PVA F4 – 187,71 °C. Stiklėjimo temperatūros pirmojo kaitinimo metu PVA-F4 atveju neužfiksuota. Vėsinimo metu PVA 117 DSK kreivėje matomas kristalizacijos procesas prie 181,04 °C, tuo tarpu PVA-F1 DSK kreivėje kristalizacijos proceso nematyti. Antrojo kaitinimo metu PVA 117 lydymosi temperatūra išlieka panaši, kai PVA F4 lydymosi virsmo nematyti. Stiklėjimo temperatūra antrojo kaitinimo metu PVA-F4 yra 16,22 °C didesnė, nei PVA 117. Kristalizacijos ir lydymosi procesų išnykimas bei stiklėjimo temperatūros padidėjimas fosforolizės produkte PVA-F1 tiriamojoje temperatūroje paaiškinamas dėl vykstančių dehidratacijos ir tinklinimosi reakcijų sulydymo metu, kurias sukelia trifunkcinė fosfato grupė, prijungta prie polivinilo alkoholio makromolekulės.



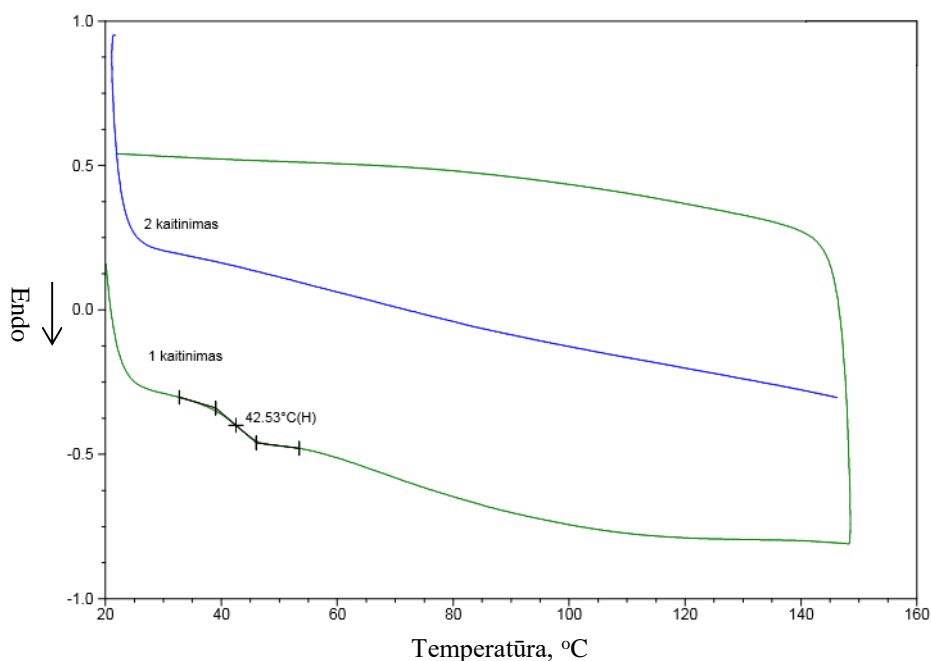
3.30 pav. PVA-117 ir PVA-F4 TG analizės kreivės.

PVA 117 ir PVA-F4 termogramoje (žr. 3.30 pav) matomas skirtingo pobūdžio terminis skilimas. PVA 117 atveju gautas vienos pakopos terminis skilimas ( $T_1 = 275$ ), kuomet vienu metu vyksta dehidratacijos procesai ir polimero destrukcijos procesai. Tačiau PVA-F4 skilimo procesas yra dvipakopis. Šiuo atveju pirmiausiai vyksta masės mažėjimas dėl fosfato grupės katalizuojamos dehidratacijos ( $T_1 = 295$  °C). Antroje skilimo pakopoje vyksta polimero terminiai destrukcijos procesai ( $T_2 = 433$  °C). Galutinė anglies liekana prie 600 °C PVA 117 yra 4 %, kuomet fosforolizuotam polivinilo alkoholyje (PVA-F4) – 6.95 %. Nežymiai padidėjusi anglies liekana bei TG analizės metu gauta nežymi dehidratacijos pakopa paaiškinama galimai ypač mažu fosforo kiekiu dėl PVA-F4 sintezės metu įvykusios dehidrinimo reakcijos. Fosfato grupė vykstant dehidrinimui atskyla nuo PVA makromolekulės taip suformuojant nesočią jungtį PVA makromolekulėje ir atpalaiduojant fosforo rūgštį [21].

## PVA-E-F1



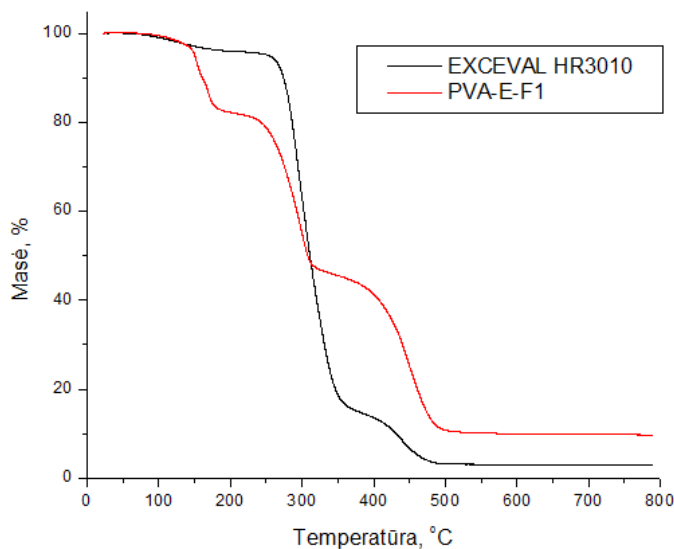
3.31 pav. EXCEVAL HR 3010 DSK analizės kreivės



3.32 pav. PVA-E-F1 DSK analizės kreivės

Iš PVA-E-F1 TG analizės kreivės užfiksuota pirma masės mažėjimo pakopa ties 145 °C, todėl vykdyti DSK analize iki 250 °C nebuvo galima dėl grėsmės užteršti aparatą. Kadangi lydymosi procesų palyginti negalima, bus analizuojami stiklėjimo temperatūros pokyčiai. Iš EXCEVAL HR 3010 (žr. 3.31 pav.) ir PVA-E-F1 (žr. 3.32 pav.) DSK kreivių pirmojo kaitinimo

metu matomos panašios stiklėjimo temperatūros, tačiau antrojo kaitinimo metu PVA-E-F1 atveju stiklėjimo temperatūros neužfiksuota.

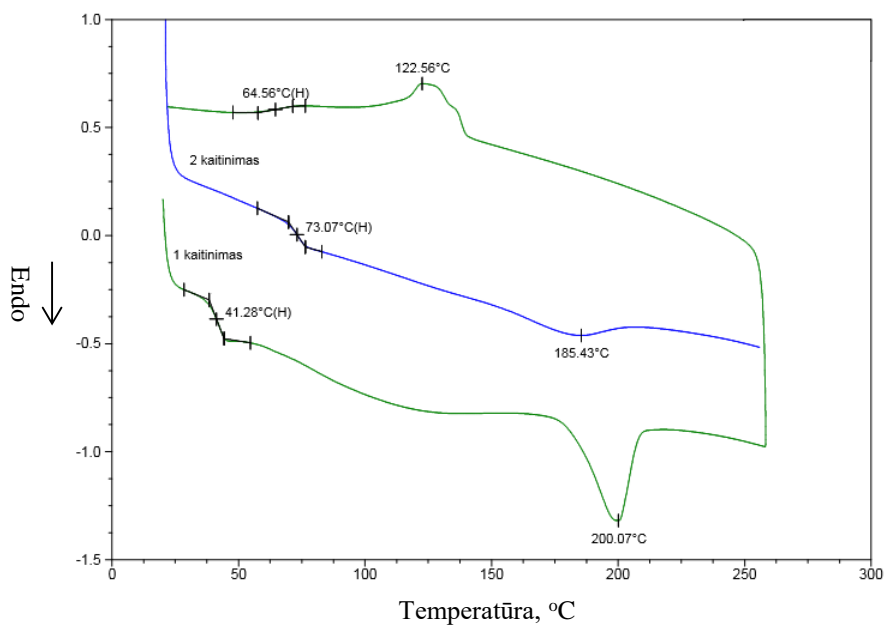


3.33 pav. EXCEVAL HR3010 ir PVA-E-F1 TG analizės kreivės.

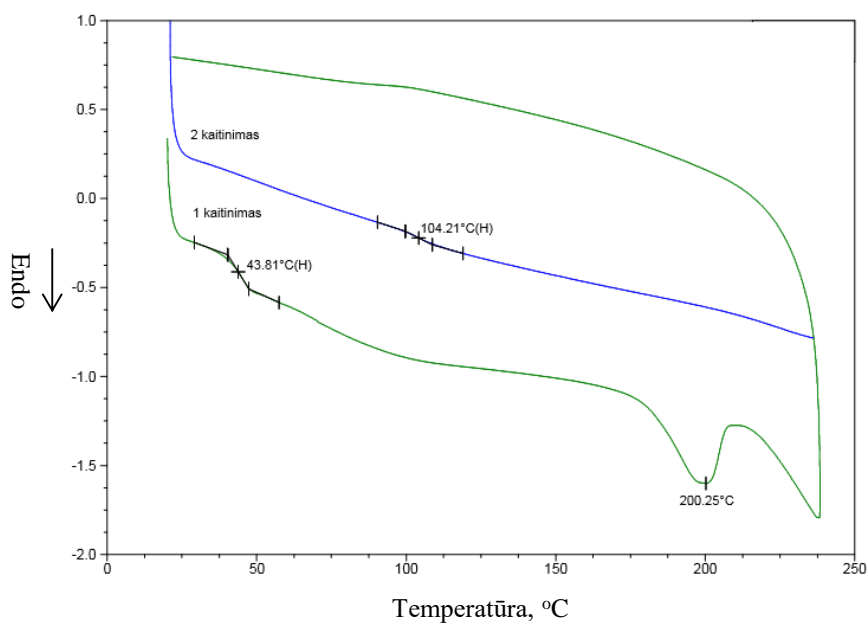
EXCEVAL HR3010 ir PVA-E-F1 termogramoje (žr. 3.33 pav.) matomas skirtingo pobūdžio terminis skilimas. EXCEVAL HR3010 atveju gautas vienos pakopos terminis skilimas ( $T_1 = 275$ ), kuomet vienu metu vyksta dehidratacijos ir polimero destruktijos procesai. PVA-E-F1 skilimo procesas yra tripakopis. Pirmiausiai vyksta masės mažėjimas ties gana žema  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Toks ankstyvas masės mažėjimas paaiškinamas dėl giliai medžiagoje įkalinto vandens [24], kadangi gryninimo metu, paskutinio sėdinimo metu, PVA-E-F1 išsėdo siūlų pavidalu, todėl PVA-E-F1 makromolekulės gali būti struktūriškai orientuotos, taip gaunant tankesnę išorinę siūlo apvaskalą, kuris sulėtina vandens difuzijos procesus į pluošto gilumą. Tai paaiškina ypač lėtą PVA-E-F1 tirpimą netgi karštame vandenyje, kai EXCEVAL HR 3010 markė karštame vandenyje ištirpsta gana lengvai. Taip pat EXCEVAL HR 3010 markė gerai žinoma, kaip ypač gerai vandens garus sulaikantis polimeras, kuris naudojamas barjerinėms plėvelėms gaminti. Dėl šių priežasčių įprastais džiovavimo metodais nepavyko pilnai išdžiovinti polimero. Antroje pakopoje vyksta masės mažėjimas dėl fosfato grupės katalizuojamos dehidratacijos ( $T_2 = 261\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Trečioje skilimo pakopoje vyksta polimero terminiai destruktijos procesai ( $T_3 = 412\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Galutinė anglies liekana prie  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  EXCEVAL HR 3010 yra 3,03 %, kuomet fosforolizuotam polivinilo alkoholyje (PVA-E-F1) – 9,96 %. Atlikus terminio stabilumo tyrimą oksidacinėje aplinkoje prie  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , EXCEVAL HR 3010 atveju gauta masės liekana 50,34 %, kai PVA-E-F1 atveju – 58,63 %.

Didesnė anglies masės liekana inertinėje aplinkoje bei didesnė masės liekana oksidacinėje aplinkoje fosforolizės produkte PVA-E-F1 paaiškinama dėl polimero sutinklinimo iki termiškai stabilesnio junginio.

### PVA-E-F2

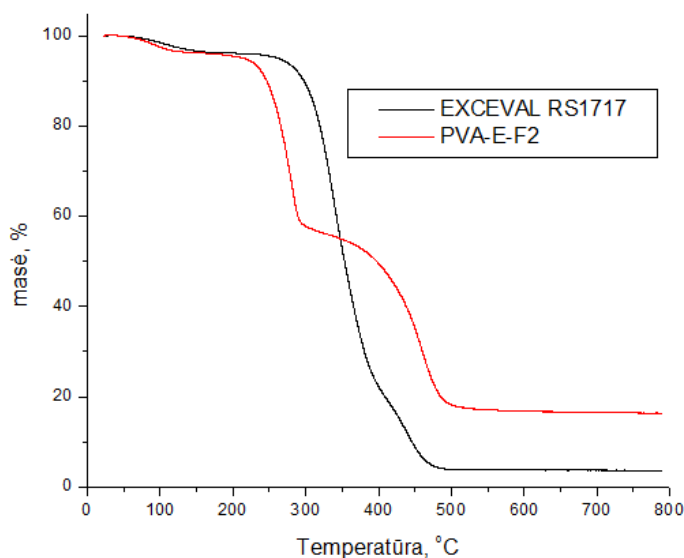


3.34 pav. EXCEVAL RS1717 DSK analizės kreivės



3.35 pav. PVA-E-F2 DSK analizės kreivės

Iš EXCEVAL RS1717 (žr. 3.34 pav.) ir PVA-E-F2 (žr. 3.35 pav.) DSK kreivių pirmojo kaitinimo metu gautos panašios lydymosi temperatūros, tačiau PVA-E-F2 atveju iškart po lydymosi virsmo matomas endoterminis procesas prie 225 °C, kuris pažymi pradedančią vykti dehidrataciją. Stiklėjimo temperatūros pirmojo kaitinimo metu skiriasi nežymiai. Vėsinimo metu EXCEVAL RS1717 DSK kreivėse matomas nedidelis egzoterminis procesas ties 122,56 °C, kuris indikuoja kristalizacijos procesą. Silpną egzoterminį virsmą galima paaiškinti remiantis dalinai hidrolizuoto PVA DSK analize (žr. 3.26 pav.), kurioje kristalizacijos ir antrojo lydymosi proceso neužfiksuota dėl pilnai hidrolizuotų ir nepilnai hidrolizuotų fragmentų sąveikos. EXCEVAL RS1717 polimeras yra taip pat dalinai hidrolizuotas, todėl DSK kreivėse matomas polietileno fragmentų kristalizacijos procesas, kadangi dalinai hidrolizuoto PVA fragmentai nesikristalizuoja. Dėl pilnai hidrolizuotų ir nepilnai hidrolizuotų fragmentų sąveikos galima paaiškinti antrojo kaitinimo metu gautą susilpnėjusį endoterminį virsmą ties 185,43 °C, kuris vyksta dėl polietileno fragmentų lydymosi procesų. Stiklėjimo temperatūra antrojo kaitinimo metu PVA-E-F2 yra net 31,14 °C didesnė, nei EXCEVAL RS1717. Kristalizacijos ir lydymosi procesų išnykimas bei stiklėjimo temperatūros padidėjimas fosforolizės produkte PVA-E-F2 vėlgi paaiškinamas dėl lydymosi metu vykstančių dehidratacijos ir tinklinimosi reakcijų, kurias sukelia trifunkcinė fosfato grupė, prijungta prie polivinilo alkoholio makromolekulės.



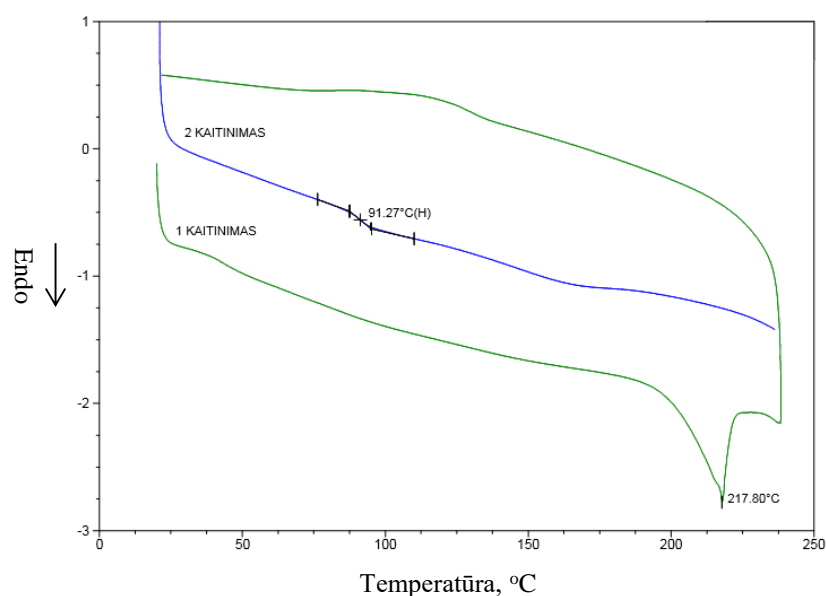
3.36 pav. EXCEVAL RS1717 ir PVA-E-F2 TG analizės kreivės.

EXCEVAL RS1717 ir PVA-E-F2 termogramoje (žr. 3.36 pav.) matomas skirtingo pobūdžio terminis skilimas. EXCEVAL RS1717 atveju gautas vienos pakopos terminis skilimas ( $T_1 = 298$  °C), kuomet vienu metu vyksta dehidratacijos, deacetilavimo ir polimero destrukcijos procesai. PVA-E-F2 skilimo procesas yra dvipakopis. Pirmiausiai vyksta masės mažėjimas dėl fosfato

grupės katalizuojamos dehidracijos ( $T_1 = 231\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Antroje skilimo pakopoje vyksta polimero terminiai destrukcijos procesai ( $T_2 = 403\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Galutinė anglies liekana prie  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  EXCEVAL RS1717 polimere yra 3,8 %, atlikus fosforolizę – 16,8 %. Atlikus terminio stabilumo tyrimą oksidacinėje aplinkoje prie  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , EXCEVAL RS1717 atveju gauta masės liekana 38,03 %, kai PVA-E-F1 atveju – 51.23 %.

Didesnė anglies masės liekana inertinėje aplinkoje bei didesnė masės liekana oksidacinėje aplinkoje fosforolizės produkte PVA-E-F2 paaiškinama dėl polimero sutinklinimo iki termiškai stabilesnio junginio.

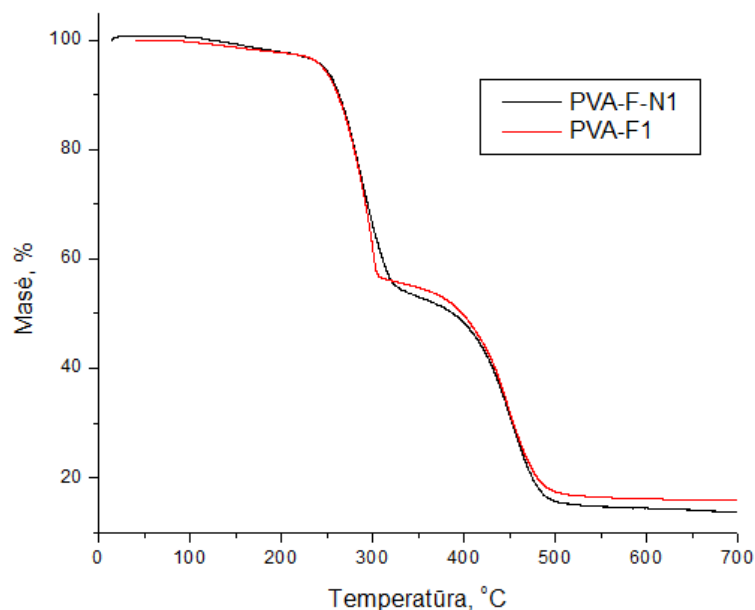
### PVA-F-N1



3.37 pav. PVA-F-N1 DSK analizės kreivės

Lyginant PVA-F-N1 (žr. 3.37 pav.) ir fosforolizuoto polivinilo alkoholio PVA-F1 (žr. 3.21 pav.), prie kurio buvo bandoma prijungti azoto junginį, DSK kreives, nematyti jokių naujų egzoterminių ir endoterminių virsmų, kurie galėtų atsirasti dėl azoto junginių buvimo.

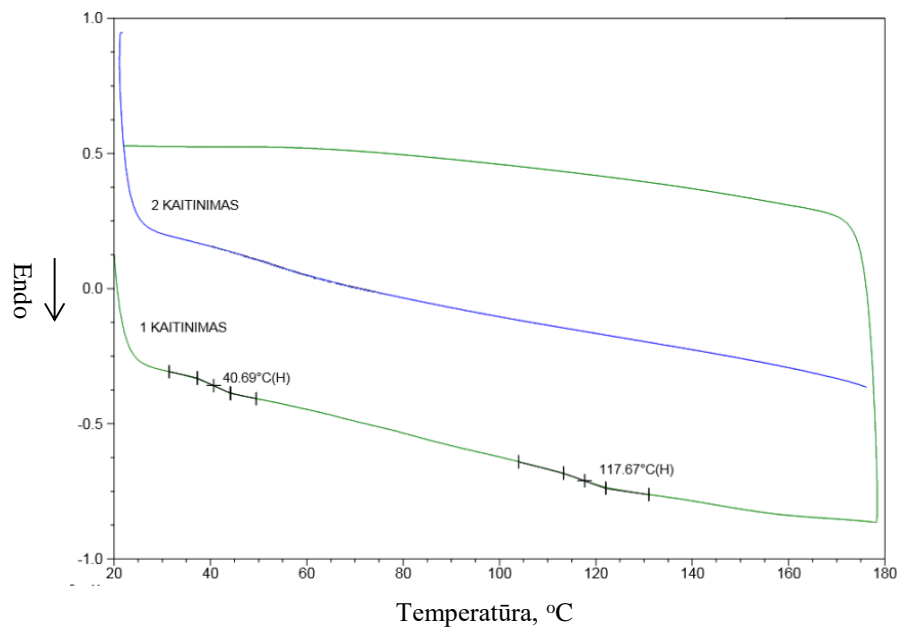




3.38 pav. PVA-F1 ir PVA-F-N1 TG analizės kreivės.

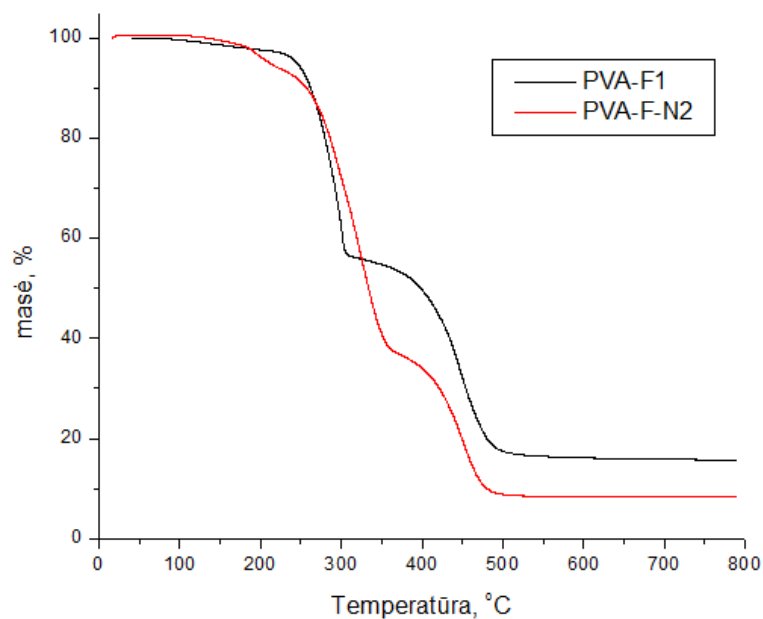
PVA-F1 ir PVA-F-N1 termogramoje (žr. 3.38 pav.) matomas vienodas dviejų pakopų terminis skilimas. Abejais atvejais pirmiausiai vyksta masės mažėjimas dėl fosfato grupės katalizuojamos dehidratacijos ( $T_1 = 238 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Antroje skilimo pakopoje vyksta polimero terminiai destrukcijos procesai ( $T_1 = 405 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Galutinė anglies liekana prie  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  PVA-F1 polimere yra 16,15 %, kai PVA-F-N1 yra 14,5%. PVA-F-N1 atveju gauta šiek tiek mažė anglies liekana paaiškinama analizei panaudotu mažesniu bandinio kiekiu. Panaudoto bandinio kiekis gali šiek tiek įtakoti anglies liekanos masę, kadangi giliai bandinyje išsiskyrusiai fosforo rūgščiai reikia prasibrauti per bandinį nesureaguojant su juo, kad pavyktų pereiti į dujinę fazę. Todėl didesnio kiekio panaudojimas analizei padidina barjero dydį, kurį reikia įveikti fosforo rūgščiai. Todėl ilgesnis fosforo rūgšties sulaikymas bandinyje užtikrina didesnę sutinklinimo laipsnį.

## PVA-F-N2



3.39 pav. PVA-F-N2 DSK analizės kreivės

Iš PVA-F-N2 TG analizės kreivės užfiksuotas masės mažėjimas daugiau nei 5% ties 180 °C, todėl vykdyti DSK analize iki 250 °C nebuvo galima dėl grėsmės užteršti aparatą. Kadangi lydymosi procesų palyginti negalima, bus analizuojami stiklėjimo temperatūros pokyčiai. Palyginus PVA-F-N2 DSK analizės kreives (žr. 3.39 pav.) su PVA-F1 (žr. 3.21 pav.) pirmojo kaitinimo metu matomi du nežymūs endoterminiai laipteliai. Antrojo kaitinimo metu nebematyti stiklėjimo temperatūros endoterminio laiptelio.

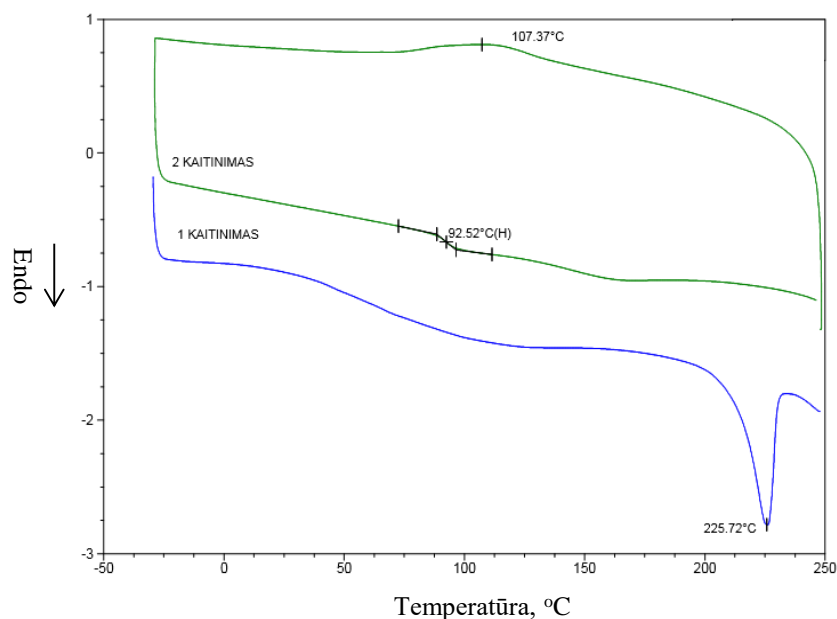


3.40 pav. PVA-F1 ir PVA-F-N2 TG analizės kreivės.

PVA-F1 ir PVA-F-N2 termogramoje (žr. 3.40 pav.) matomas dviejų pakopų terminis skilimas. Abejais atvejais pirmiausiai vyksta masės mažėjimas dėl fosfato grupės katalizuojamos dehidratacijos ( $T_1 = 238\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). PVA-F-N2 atveju stebima ilgiau užsitęsusi pirmoji skilimo pakopa. Tai galima paaiškinti skyLANčiu melaminu, kurio skilimo temperatūra yra  $345\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Antroje skilimo pakopoje vyksta polimerų terminiai destrukcijos procesai ( $T_1 = 405\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Galutinė anglies liekana prie  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  PVA-F1 polimere yra 16,15 %, kai PVA-F-N1 yra 8,32 %. Atlikus terminio stabilumo tyrimą oksidacinėje aplinkoje prie  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , PVA-F1 atveju gauta masės liekana 51,35 %, kai PVA-F-N2 atveju – 44.6 %.

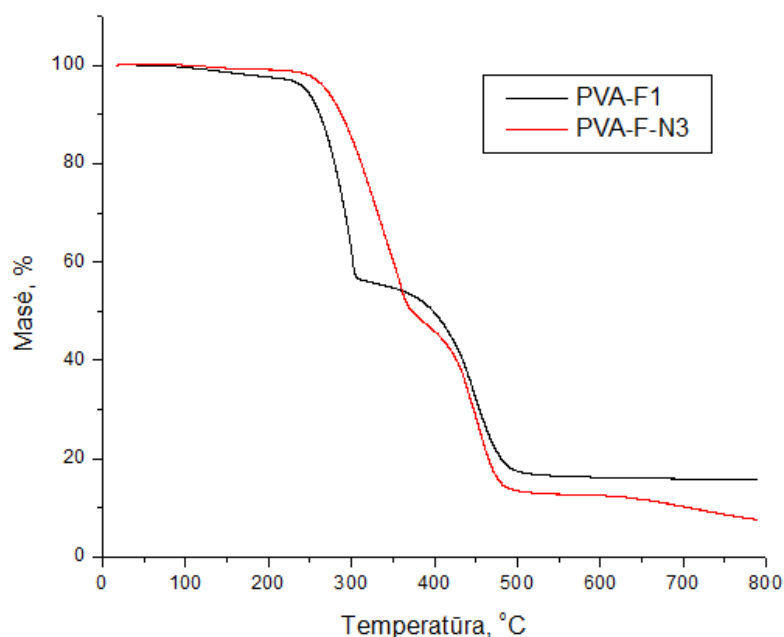
Perpus sumažėjusią anglies liekaną inertinėje aplinkoje bei sumažėjusią masės liekaną oksidacinėje aplinkoje galima paaiškinti dėl makromolekulių tinklinimosi inhibavimo. Dehidratavimo metu atsiskyrusi fosforo rūgštis yra surišama trifunkcinio melamino, todėl sulėtėja fosfato grupės atliekamos makromolekulių tinklinimo reakcijos. To pasekoje, sumažėja termiškai stabilios anglies liekanos išeiga.

### PVA-F-N3



3.41 pav. PVA-F-N3 DSK analizės kreivės

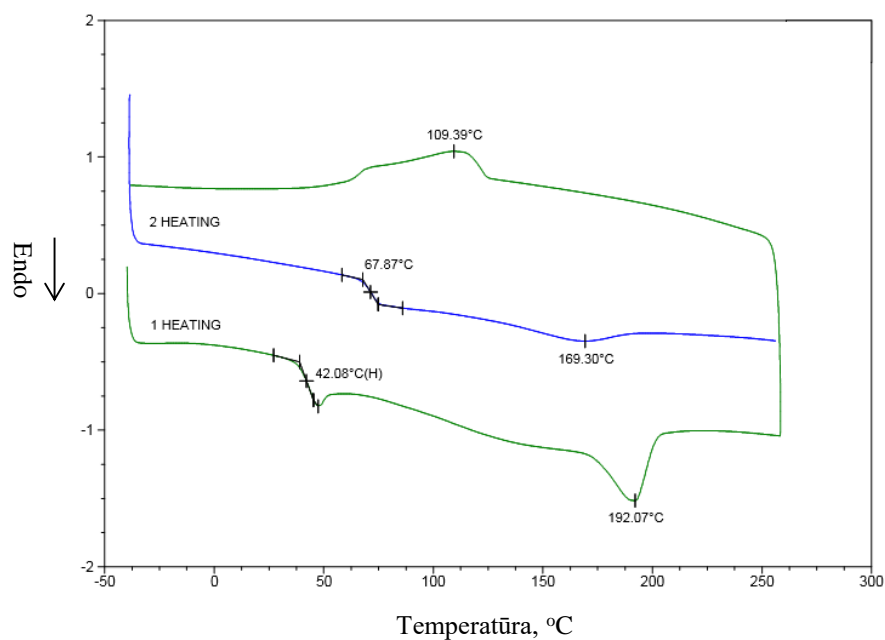
Lyginant PVA-F-N3 (žr. 3.41 pav.) ir fosforolizuoto polivinilo alkoholio PVA-F1 (žr. 3.21 pav.), prie kurio buvo bandoma prijungti azoto junginį, DSK kreives, nematyti jokių naujų egzoterminių ir endoterminių virsmų, kurie galėtų atsirasti dėl azoto junginių buvimo.



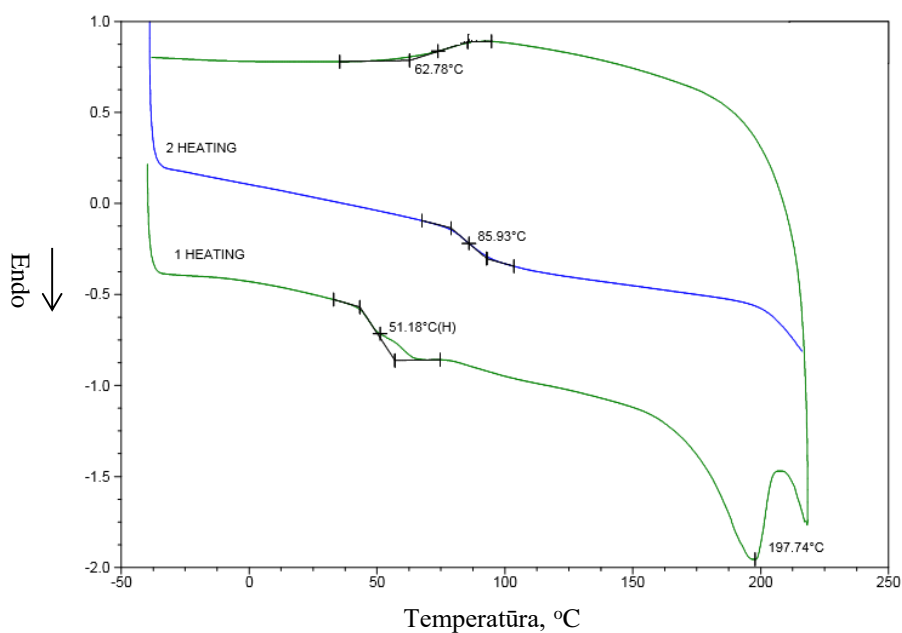
3.42 pav. PVA-F1 ir PVA-F-N3 TG analizės kreivės.

PVA-F1 ir PVA-F-N3 termogramoje (žr. 3.42 pav.) matomas dviejų pakopų terminis skilimas. Fosforolizės produktas (PVA-F-N3) sintetintas karbamido pertekliuje yra termiškai stabilesnis, nei PVA-F1, kadangi dehidratacijos pakopa prasideda ties 260 °C, kai PVA-F1 – 238 °C. Antra pakopa užfiksuota ties 424 °C. Galutinė anglies liekana prie 600 °C PVA-F-N3 polimere yra 12,49 %, kai PVA-F1 yra 16,15 %, tačiau pasiekus 800 °C anglies liekanos kiekis PVA-F-N3 polimere sumažėja iki 7,5 %. Toks anglies liekanos kiekio mažėjimas, mažesnė anglies liekana bei vėlesnis dehidratacijos procesas PVA-F-N3 polimere paaiškinamas dėl mažesnio fosforo kiekio.

## PVA-Si-F1



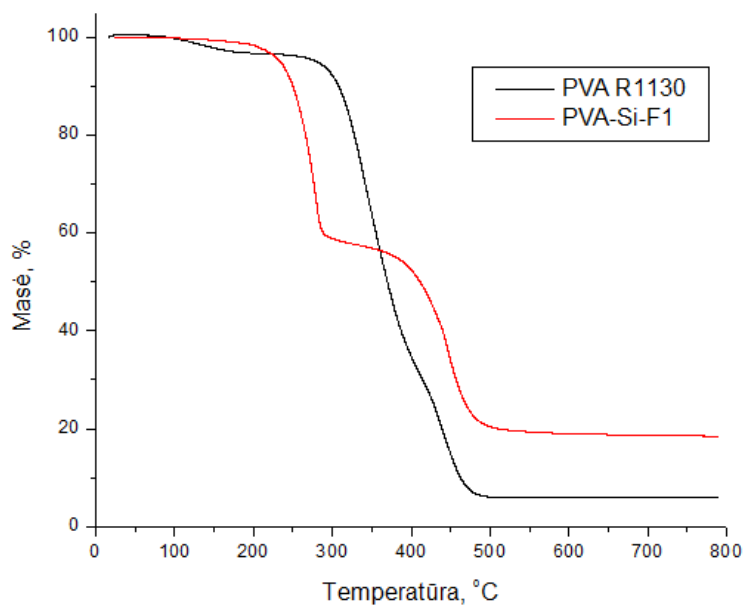
3.43 pav. PVA R1130 DSK analizės kreivės



3.44 pav. PVA-Si-F1 DSK analizės kreivės.

Iš PVA R1130 (žr. 3.43 pav.) ir PVA-Si-F1 (žr. 3.44 pav.) DSK kreivių pirmojo kaitinimo metu matomos panašios lydymosi temperatūros: PVA R1130 – 223,7 °C; PVA-Si-F1 – 215,03 °C. Stiklėjimo temperatūra pirmojo kaitinimo metu PVA-Si-F1 polimero yra 9,1 °C didesnė, nei PVA R1130. Vėsinimo metu PVA R1130 DSK kreivėse matomas nedidelis egzoterminis

procesas ties 109,39 °C, kuris indikuoja kristalizacijos procesą. Silpną egzoterminį virsmą galima paaiškinti remiantis dalinai hidrolizuoto PVA DSK analize (žr. 3.26 pav.), kurioje kristalizacijos ir antrojo lydymosi proceso neužfiksuota dėl pilnai hidrolizuotų ir nepilnai hidrolizuotų fragmentų sąveikos. PVA R1130 polimeras yra taip pat dalinai hidrolizuotas, todėl DSK kreivėse matomas silanolio fragmentų kristalizacijos procesas, kadangi dalinai hidrolizuoto PVA fragmentai nesikristalيزuoja. Dėl pilnai hidrolizuotų ir nepilnai hidrolizuotų fragmentų sąveikos galima paaiškinti antrojo kaitinimo metu gautą susilpnėjusį endoterminį virsmą ties 169,3 °C, kuris vyksta dėl silanolio fragmentų lydymosi procesų. Stiklėjimo temperatūra antrojo kaitinimo metu PVA-Si-F1 polimero yra 18,06 °C didesnė, nei PVA R1130 polimero. Kristalizacijos ir lydymosi procesų išnykimas bei stiklėjimo temperatūros padidėjimas fosforizės produkte PVA-Si-F1 vėlgi paaiškinamas dėl lydymosi metu vykstančių dehidratacijos ir tinklinimosi reakcijų, kurias sukelia trifunkcinė fosfato grupė, prijungta prie polivinilo alkoholio makromolekulės.



3.45 pav. PVA R1130 ir PVA-Si-F1 TG analizės kreivės.

PVA R1130 ir PVA-Si-F1 termogramoje (žr. 3.45 pav.) matomas skirtingo pobūdžio terminis skilimas. PVA R1130 atveju gautas vienos pakopos terminis skilimas ( $T_1 = 304$  °C), kuomet vienu metu vyksta dehidratacijos ir polimero destrukcijos procesai. PVA-Si-F1 skilimo procesas yra dvipakopis. Šiuo atveju pirmiausiai vyksta masės mažėjimas dėl fosfato grupės katalizuojamos dehidratacijos ( $T_1 = 237$  °C). Antroje skilimo pakopoje vyksta polimero terminiai destrukcijos procesai ( $T_2 = 413$  °C). Galutinė anglies liekana prie 600 °C PVA R1130 polimero

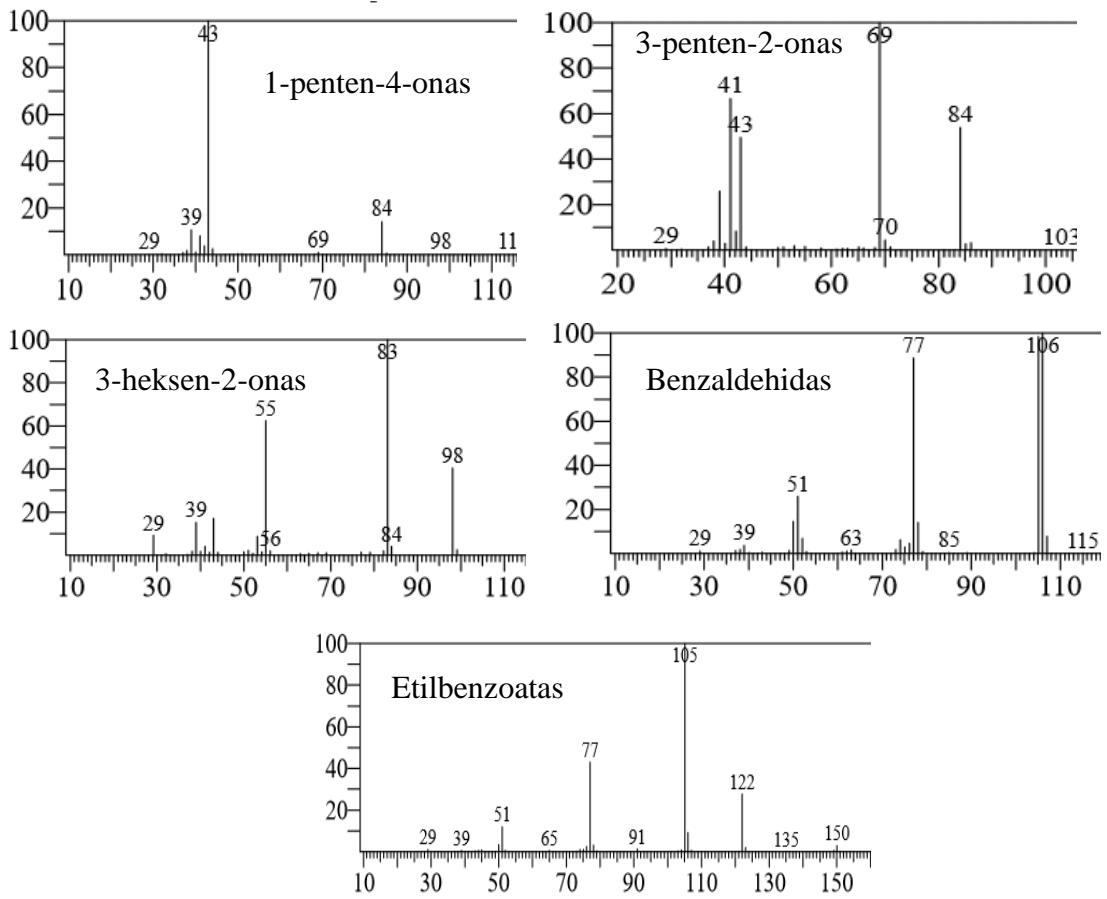
yra 5,9 %, kuomet PVA-Si-F1 – 19 %. Atlikus terminio stabilumo tyrimą oksidacinėje aplinkoje prie 350 °C, PVA R1130 atveju gauta masės liekana 40,52 %, kai PVA-Si-F1 atveju – 56.2 %.

Didesnė anglies masės liekana inertinėje aplinkoje bei didesnė masės liekana oksidacinėje aplinkoje fosforolizės produkte PVA-Si-F1 paaiškinama dėl polimero sutinklinimo iki termiškai stabilesnio junginio.

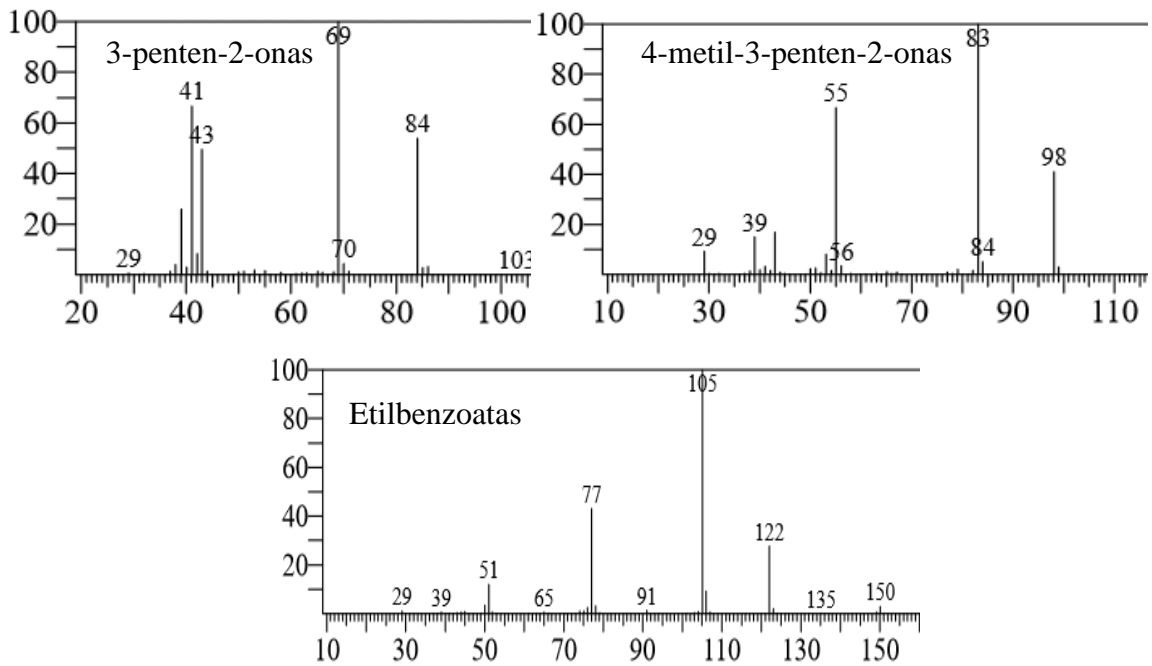
### **Terminės destrukcijos produktų tyrimas dujų chromatografijos – masių spektrometrijos metodais**

Analizuojami buvo šių polimerų skilimo produktai: PVA 117, PVA 18-88, EXCEVAL HR3010, EXCEVAL RS1717, KURARAY POVAL R1130, PVA-F1, PVA-F3, PVA-Si-F, PVA-E-F1 ir PVA-E-F2. Atlikus skilimo produktų tyrimą dujų chromatografijos – masių spektrometrijos metodu ir išanalizavus gautus duomenis, pavyko aptikti skilimo produktus tik šiuose junginiuose: PVA 117, PVA 18-88, PVA-F1 ir PVA-F3. To priežastis – didesnis polivinilo alkoholio ir etileno bei silanolio kopolimerų terminis stabilumas 250-300 °C temperatūroje. Šiame temperatūros intervale gali vykti tik šių polimerų dehidracijos reakcijos (žr. anksčiau aprašytą TG analizę). Lakieji skilimo produktai susidaro vykstant makromolekulių grandies trūkimo reakcijų metu.

Skilimo produktų masių spektrai pateikti 3.46, 3.47, 3.48, 3.49 paveiksluose.

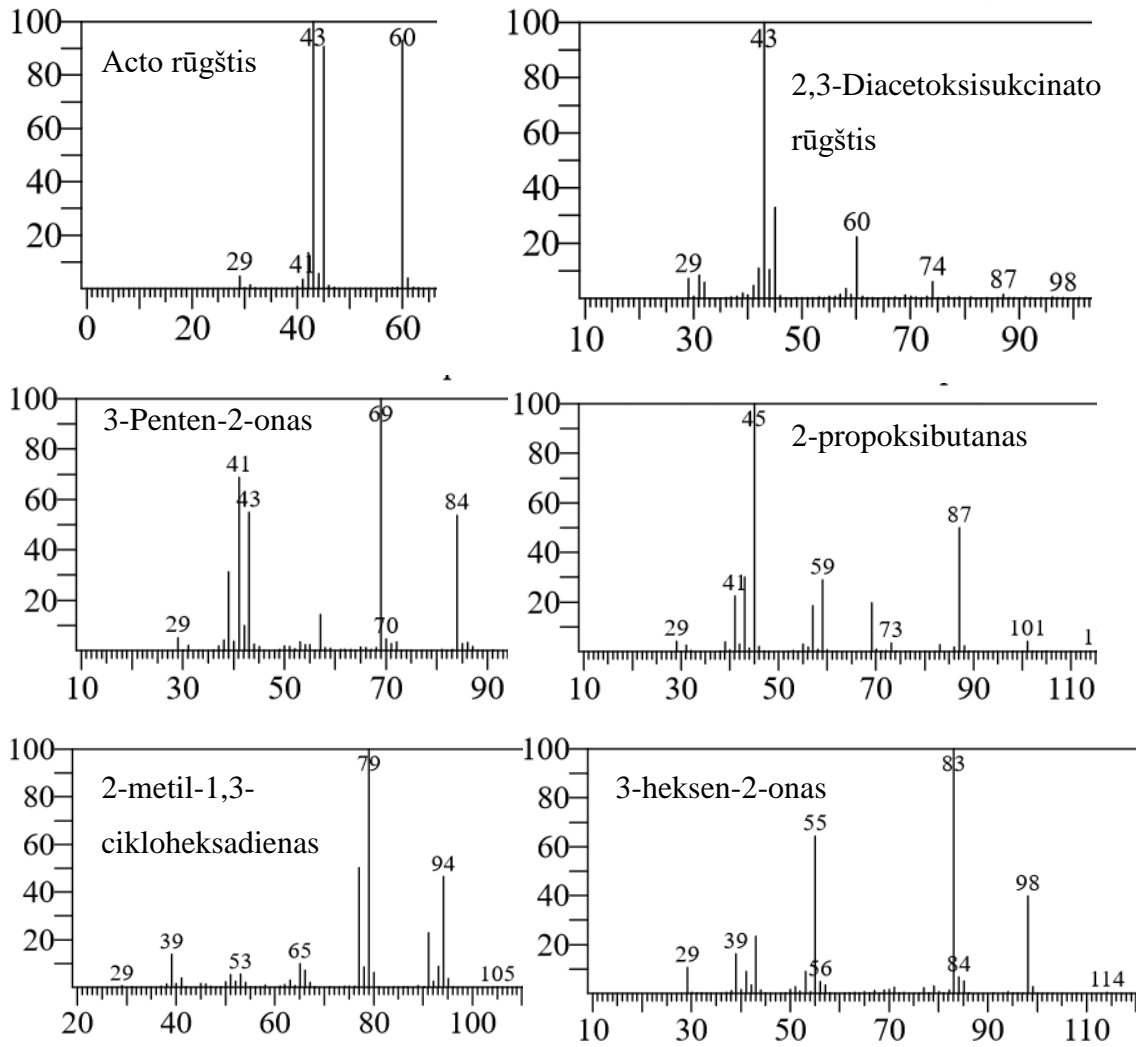


3.46 pav. Masių spektrometrijos metodu identifikuoti PVA 117 terminės destrukcijos produktai.

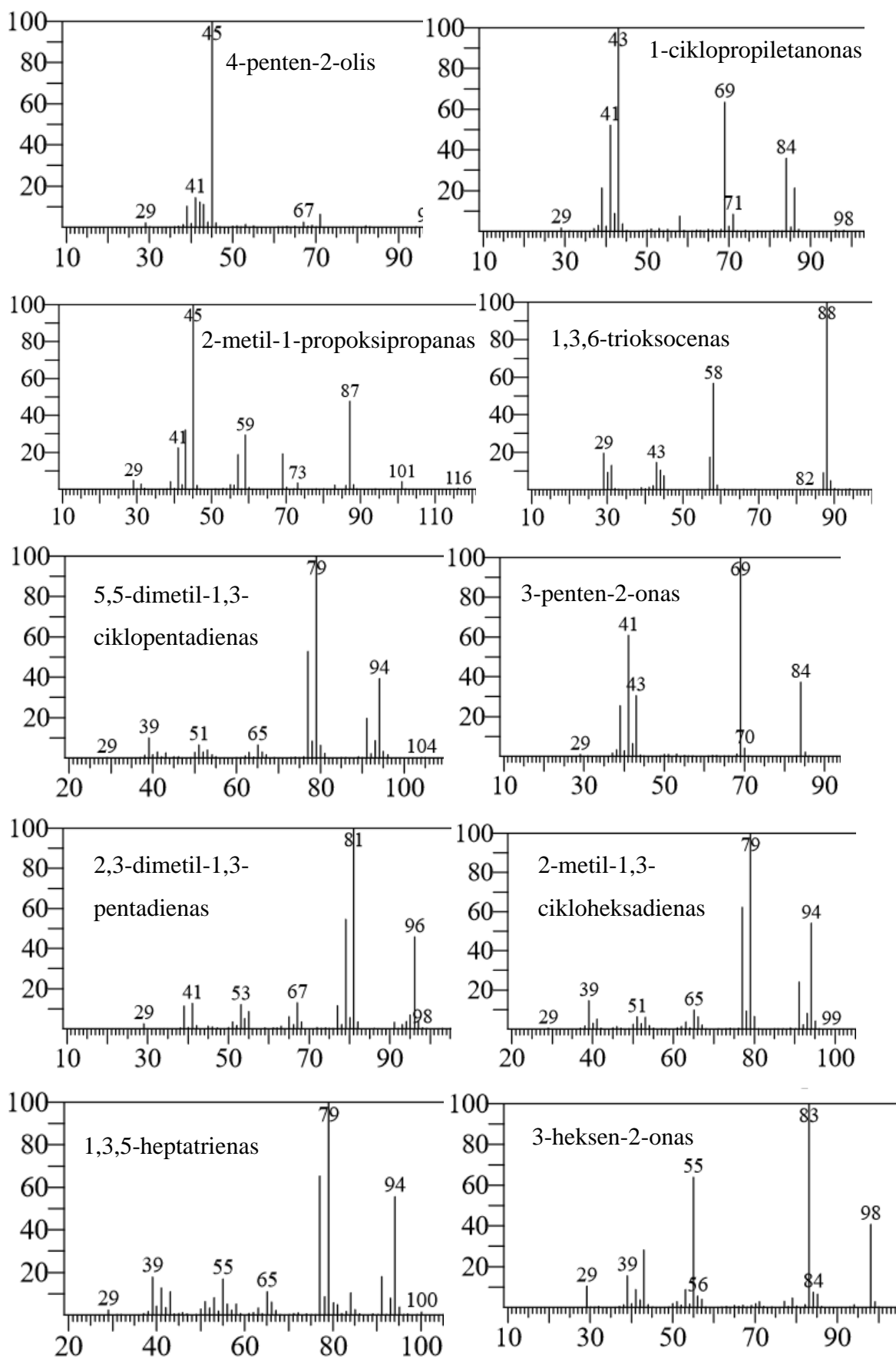


3.47 pav. Masių spektrometrijos metodu identifikuoti PVA-F1 terminės destrukcijos produktai.





3.48 pav. Masių spektrometrijos metodu identifikuoti PVA 18-88 terminės destrukcijos produktai.

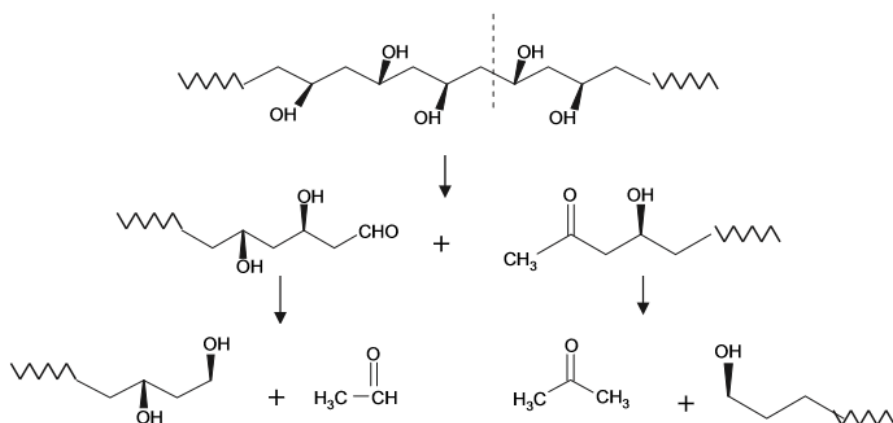


3.49 pav. Masių spektrometrijos metodu identifikuoti PVA-F3 terminės destrukcijos produktai.

Palyginus PVA 117 (žr. 3.46 pav.) ir šios PVA markės fosforolizės produkto PVA-F1 (žr. 3.47 pav.) skilimo produktus pastebėtas neišsiskyres benzaldehido junginys PVA-F1 atveju. Literatūroje pavyko rasti informacijos, jog fosforolizuotas PVA pasižymi sumažėjusia įvairių aldehydų emisija terminės destrukcijos metu [25]. Tai galima paaiškinti sumažėjusiomis grandies trūkimo reakcijomis, kadangi fosfato grupė sutinklina polimerą iki termiškai stabilesnio junginio.

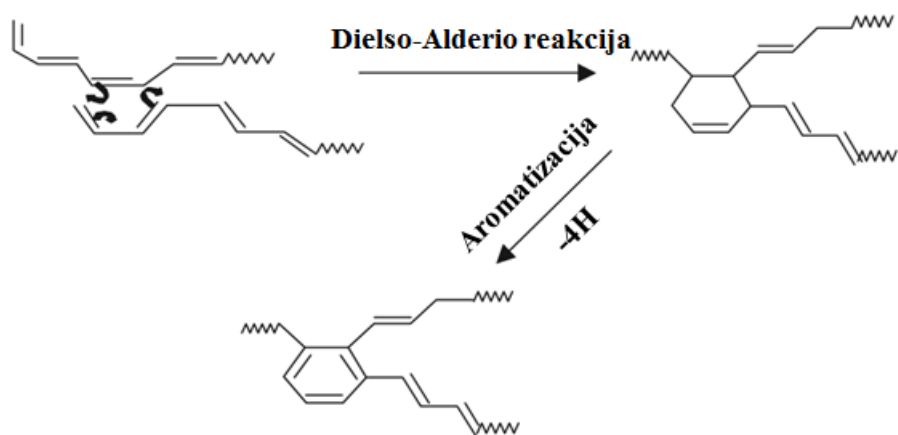
Palyginus PVA 18-88 (žr. 3.48 pav.) ir šios PVA markės fosforolizės produkto PVA-F3 (žr. 3.49 pav.) skilimo produktus pastebėtas didesnis kiekis įvairių alkenų. Tai paaiškinama dėl fosfato grupės katalizuojamos PVA dehidratacijos ir dehidrinimo iki alkeno. Tarp PVA 18-88 skilimo produktų aptikta acto rūgštis, kai fosforolizės produkte PVA-F3 jos aptikti nepavyko. Tai patvirtina, jog PVA fosforolizės metu yra deacetilinamos likusios acetilinės grupės nepilnai hidrolizuotam PVA.

Bendrai apžvelgus skilimo produktus, galima prognozuoti vykstančias chemines reakcijas kaitinimo metu. Manoma, kad ketonai ir aldehydai susidaro pagal 3.50 paveiksle pavaizduotas reakcijų lygtis. Šios reakcijos grindžiamos makromolekulių skilimo reakcijų vyksmu [26].



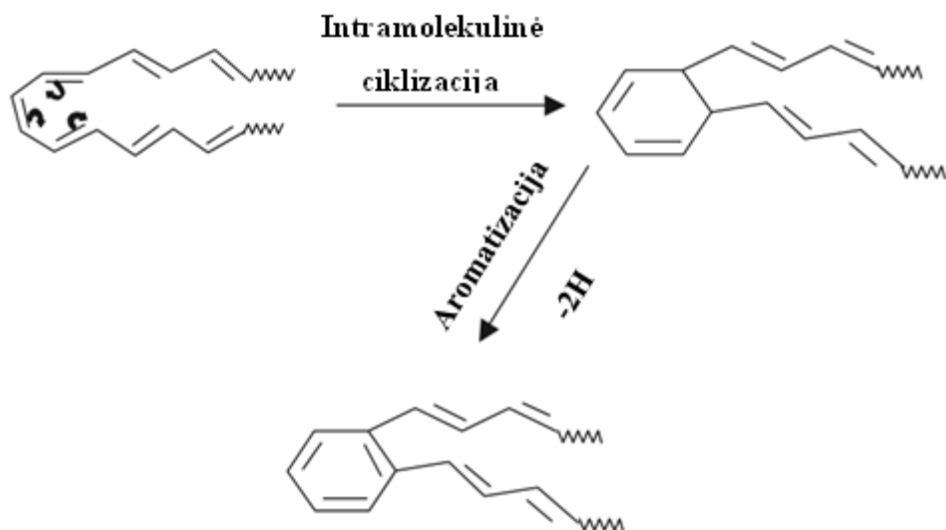
3.50 pav. Aldehydų ir ketonų susidarymo reakcijos [26].

Kaip ir anksčiau minėta, alkenai susidaro vykstant dehidrinimo reakcijoms, kurias sukelia atskilusi fosfato grupė, todėl toliau jos nebus nagrinėjamos. Cikliniai ir aromatiniai junginiai susidaro pagal kelis ciklizacijos procesus. Pirmasis kitimas pavaizduotas 3.51 paveiksle. Šis procesas grindžiamas vykstančia Dielso-Alderio reakcija, po kurios seka aromatizacijos reakcija.



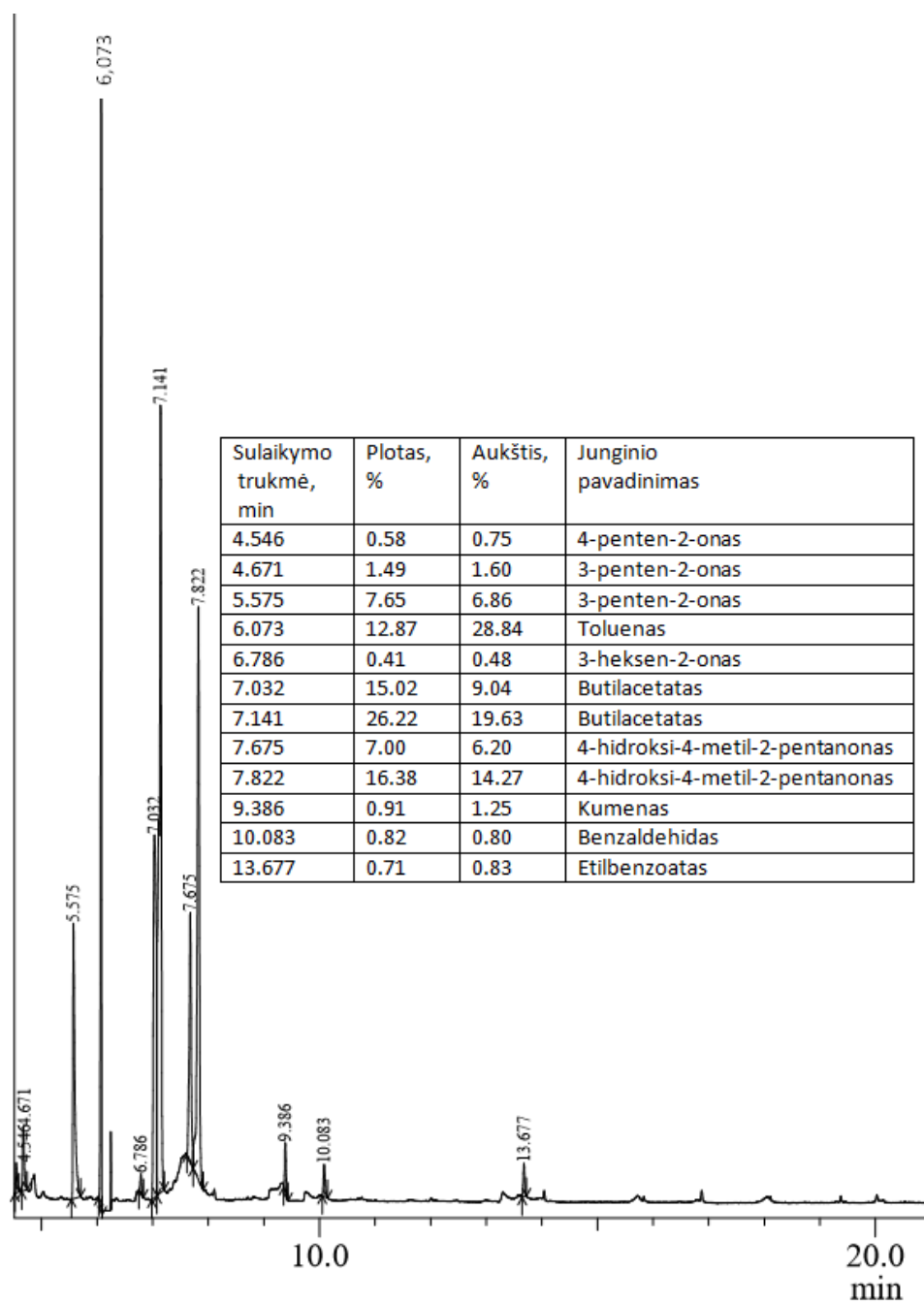
3.51 pav. Pirmasis ciklinių ir aromatinių junginių susidarymo procesas [26].

Antrasis procesas pavaizduotas 3.52 paveiksle. Šis procesas grindžiamas intramolekuline makromolekulių ciklizacija, po kurios seka aromatizacijos reakcija.

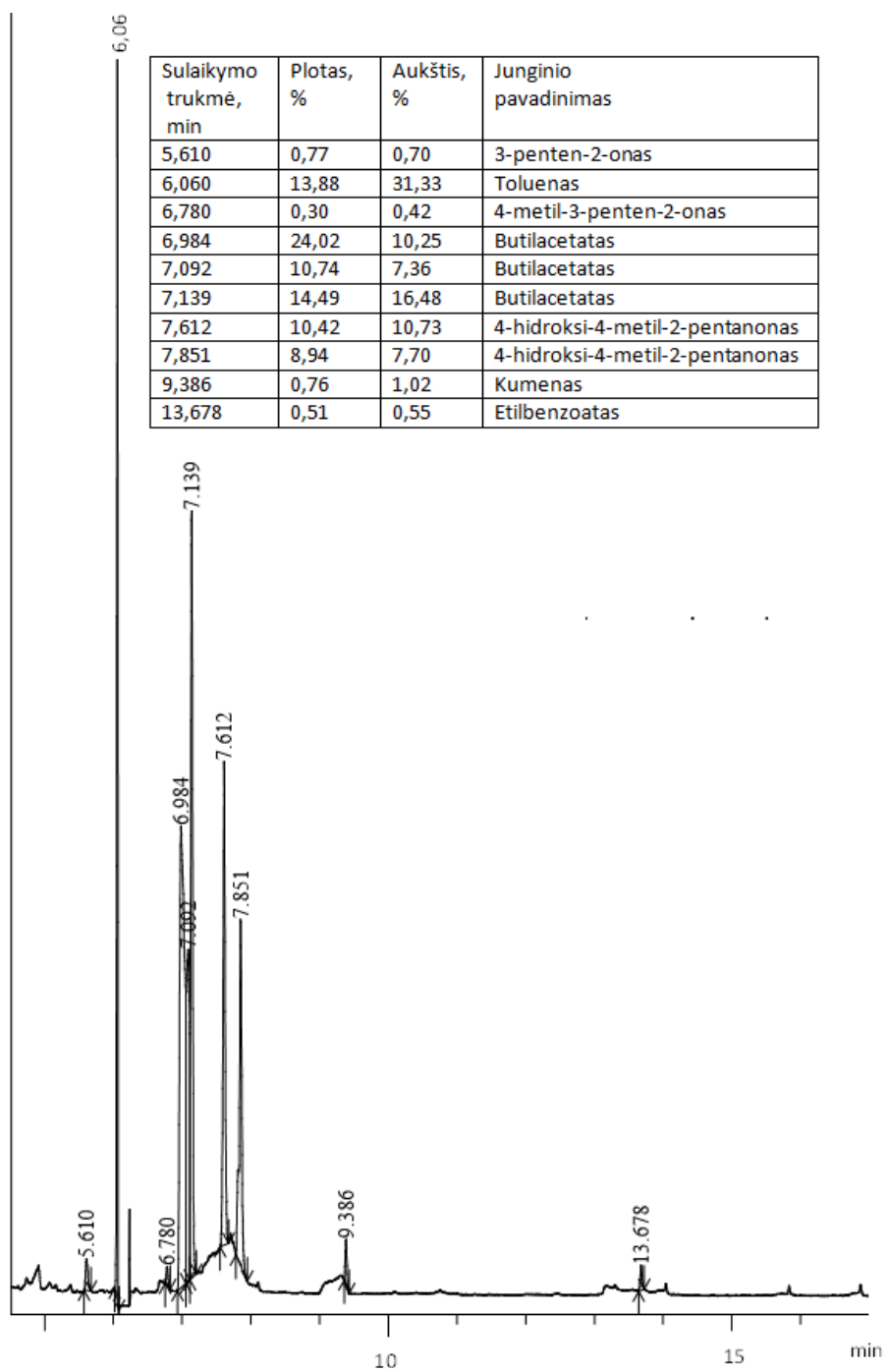


3.52 pav. Antrasis ciklinių ir aromatinių junginių susidarymo procesas [26].

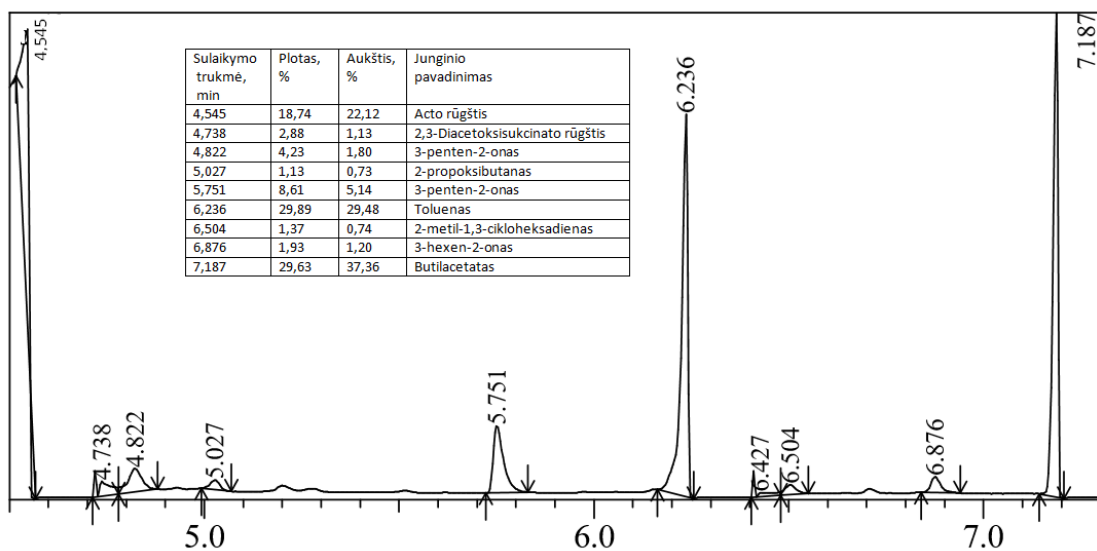
Kiekybinį skilimo produktų išsiskyrimą galima vertinti pagal dujų chromatogramas, kurios pateiktos 3.53, 3.54, 3.55, 3.56 paveiksluose. Tačiau atliekant terminę polimerų destrukciją buvo siekiama kokybinės junginių analizės, todėl pasikliauti ir analizuoti kiekybinius rodiklius, kaip smaيليų plotas, nėra galima. Chromatogramose matomi šalutiniai junginiai, kaip toluenas, kumenas, butiletanoatas ir 4-hidroksi-4-metil-2-pentanonas yra acetono (tirpiklio) priemaišos, kurios buvo nustatytos ištyrus naudojamą acetoną (žr. 3.57 pav.).



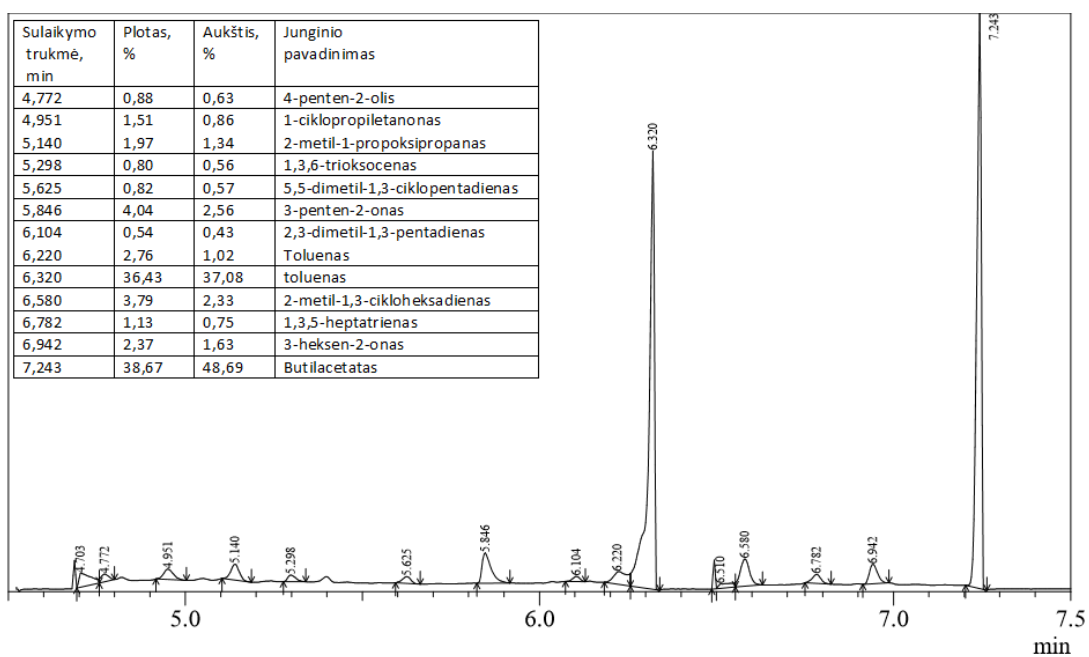
3.53 pav. PVA 117 skilimo produktų chromatograma.



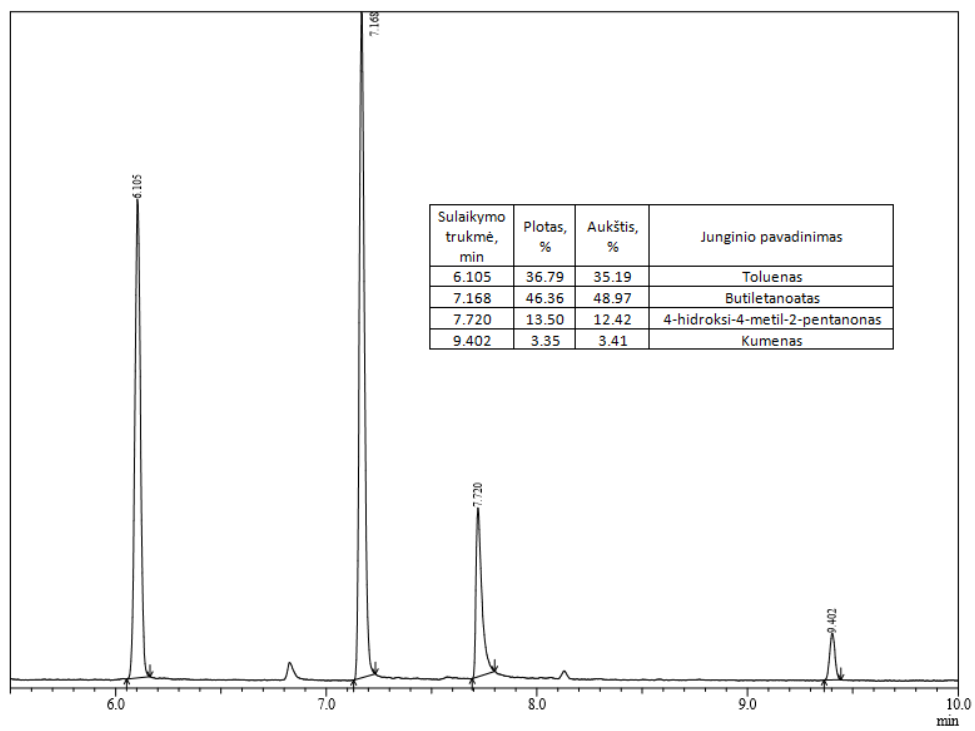
3.54 pav. PVA-F1 skilimo produktų chromatograma.



3.55 pav. PVA 18-88 skilimo produktų chromatograma.



3.56 pav. PVA-F3 skilimo produktų chromatograma.



3.57 pav. Acetono chromatograma.



## 4. Išvados

1. Vykdam fosforolizę didesnėje, nei 100 °C temperatūroje, vyksta dehidrinimo reakcijos. Esant šioms sąlygoms, fosforolizės produktai pasižymi mažu fosforo kiekiu, dėl dehidrinimo reakcijos metu atskylančios fosforo rūgšties.
2. Didėjant fosforo kiekiui polivinilo alkoholyje, didėja anglies liekanos kiekis kaitinimo metu tiek inertinėje, tiek oksidacinėje aplinkoje, dėl fosfato grupės katalizuojamų tinklinimosi reakcijų.
3. Fosforolizuoto polivinilo alkoholio terminis skilimas vyksta dvejomis pakopomis, kai nemodifikuoto polivinilo alkoholio terminis skilimas vyksta viena pakopa. Pirmojoje skilimo pakopoje vyksta fosfato grupės katalizuojama dehidratacija, kurios reakcijos temperatūra priklauso nuo fosfato grupės koncentracijos medžiagoje: kuo didesnė koncentracija, tuo dehidratacijos reakcija prasideda žemesnėje temperatūroje. Antroje skilimo pakopoje vyrauja masės mažėjimas dėl makromolekulių terminės destruktijos procesų.
4. Fosforolizuotas polivinilo alkoholis pasižymi antipireninėmis savybėmis, kadangi fosfato grupė katalizuoja dehidratacijos ir dehidrinimo reakcijas gaunant nesotų ir sutinklintą junginį taip suformuojant didesnę anglies liekaną aukštoje temperatūroje, kuri atlieka izoliacinio barjero vaidmenį.
5. Fosforolizuotas polivinilo alkoholis pasižymi sumažėjusia aldehidų emisija terminės destruktijos metu. Tai nustatyta identifikavus polivinilo alkoholio ir fosforolizuoto polivinilo alkoholio terminės destruktijos metu išsiskyrusius skilimo produktus dujų chromatografijos – masių spektrometrijos metodu.

## 5. Literatūros sąrašas

1. Irvine DJ, McCluskey JA, Robinson IM. Fire hazards and some common polymers. *Polym Degrad Stab*; 67(3): 383–96 (2000).
2. Lyon RE. Fire-safe aircraft cabin materials. In: Nelson GL, editor. *Fire and polymers. II. Materials and tests for hazard prevention*. ACS symposium series 599. Washington: ACS; p. 618–38 (1994).
3. Joseph Green. *Coatings materials and surface coatings*. Florida: CRC Press, 2006, 356 p.
4. Antipirenų reglamentai [žiūrėta 2017 03 09]. Prieiga per internetą: [https://echa.europa.eu/search?p\\_p\\_id=echasearch\\_WAR\\_echaportlet&p\\_p\\_lifecycle=0&p\\_p\\_state=normal&p\\_p\\_mode=view&p\\_p\\_col\\_id=column-2&p\\_p\\_col\\_count=1](https://echa.europa.eu/search?p_p_id=echasearch_WAR_echaportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-2&p_p_col_count=1)
5. Qiang-Lin Li, Xiu-Li Wang, De-Yi Wang, Yu-Zhong Wang, Xi-Ning Feng, Guang-Hong Zheng. Durable Flame Retardant Finishing of PET/Cotton Blends Using a Novel PVA-Based Phosphorus-Nitrogen Polymer. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 122, 342–353 (2011)
6. *Additives for Plastics Handbook (Second Edition)*, John Murphy; 2001 Elsevier B.V.; p. 471.
7. Fish & Richardson PC. Paul Edwards, Gregory Ruebusch. Fire Retardant Delivery System. US 6,725,941 B2. 2004 04 27.
8. M.Sain, S.H. Park, F. Suhara, S. Law. Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 83, 363-367 (2004).
9. Chlorintų parafinų toksikologinis vertinimas ir reglamentavimas [žiūrėta 2017 03 16]. Prieiga per internetą: <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/short-chain-chlorinated-paraffins>
10. Azoto – fosforo rūgšties antipirenų katalogas [žiūrėta 2017 03 16]. Prieiga per internetą: [http://aerospace.basf.com/common/pdfs/BASF\\_Melapur\\_Halogen-free\\_Flame\\_Retardants\\_DS\\_USL\\_sfs.pdf](http://aerospace.basf.com/common/pdfs/BASF_Melapur_Halogen-free_Flame_Retardants_DS_USL_sfs.pdf)
11. Willard JJ, Wondra RE. Quantitative evaluation of flame-retardant cotton finishes by the limiting-oxygen index (LOI) technique. *Text Res J* 1970; 40:203-10.
12. Sabyasachi Gaan, Gang Sun, Katherine Hutches, Mark H. Engelhard. Effect of nitrogen additives on flame retardant action of tributyl phosphate: Phosphorus-nitrogen synergism. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, 99-108 (2008).
13. Granzow A. Flame retardation by phosphorus compounds. *Acc Chem Res*, 11:177-83 (1978).

14. Berger JE, Wittner E. Adsorption of phosphoramidates on iron. *J Phys Chem*, 70:1025-30 (1966).
15. Garrison AW, Boozer CE. The acid-catalyzed hydrolysis of a series of phosphoramidates. *J Am Chem Soc*; 90:3486-94 (1968).
16. Chen J, Ping IK. Thermal decomposition of urea and urea derivatives by simultaneous TG/(DTA)/MS. *J Mass Spectrom Soc Jpn.* 46:299-303 (1998).
17. Shui-Yu Lu, Ian Hamerton. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Prog. Polym. Sci.*; Vol. 27; 1661-1712 (2002).
18. Derouet D, Morvan F, Brosse JC. Chemical modification of epoxy resins by dialkyl(or aryl) phosphate: evaluation of fire behavior and thermal stability. *J Appl Polym Sci*; 62(11):1855-68 (1996).
19. Banks M, Ebdon JR, Johnson M. The flame-retardant effect of diethyl vinyl phosphonate in copolymers with styrene, methyl methacrylate, acrylonitrile and acrylamide. *Polymer*; 35(16):3470-3 (1994).
20. Liu YL, Hsiue GH, Chiu YS, Jeng RJ, Ma C. Synthesis and flame-retardant properties of phosphorus-containing polymers based on poly(4-hydroxystyrene). *J Appl Polym Sci*; 59(10):1619-25 (1996).
21. Banks M, Ebdon JR, Johnson M. Influence of covalently bound phosphorus-containing groups on the flammability of poly(vinyl alcohol), poly(ethylene-co-vinyl alcohol) and low density polyethylene. *Polymer*; 34(21):4547-56 (1993).
22. C. P. A. KAPPELMEIER. Chemical analysis of resin-based coating materials. New York: Interscience Publishers (1959).
23. Wonga S.-S., Kasapis S., Tan Y. M. Bacterial and plant cellulose modification using ultrasound irradiation, *Carbohydrate Polymers*, 77, 280-287 (2009).
24. Jelinska N., Kalnins M., Tupureina V., Dzene A. Poly (Vinyl Alcohol)/Poly (Vinyl Acetate) Blend Films. *Scientific Journal of Riga Technical University*, Vol 21, 2010.
25. Inagaki N., Tomiha K., Katsuura K. Studies on the thermal degradation of phosphorus containing polymers: 7. Thermal degradation of phosphorylated poly(vinyl alcohol). *POLYMER*, Vol 15, June (1974).
26. Peng Z., Kong L. X. A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites. *Polymer degradation and stability*. Vol 92, 1061-1071 (2007).
27. Weber A. L. Formation of pyrophosphate on hydroxyapatite with thioesters as condensing agents. *BioSystems*, Vol 15, 183-189 (1982).