

УДК 678.019.36:678.764.43

DOI: 10.35211/1990-5297-2023-12-283-78-85

*С. В. Борисов, Д. Р. Кувшинова, Д. А. Кудрявцева, Ю. Н. Каменев
С. С. Смирнова, М. А. Ваниев, А. Б. Кочнов, И. А. Новаков*

**ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ И ГОРЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ
В СМЕСИ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ***

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: borisov.volgograd@yandex.ru

В статье приводятся сведения, отражающие влияние ди(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-)метилфосфаната на процессы термоокислительной деструкции, горения сополимеров на его основе. Методами термогравиметрического анализа и двулучевой сканирующей электронной микроскопии установлено, что атомы фосфора в исследуемых процессах участвуют в формировании как конденсированных, так и газообразных продуктов, что, вероятно, связано с наличием Р – О – С и С – Р связей в структуре исследуемого метилфосфаната.

Ключевые слова: фосфорсодержащий диметакрилат, поливинилбутираль, термоокислительная деструкция, горение.

Благодарность: при выполнении работы использовано оборудование ЦКП «Физико-химические методы исследования» Волгоградского государственного технического университета.

Введение

Материалы на основе поливинилбутираля (ПВБ) могут служить как в качестве антикоррозионного покрытия для окраски изделий из алюминиевых и магниевых сплавов, из стали и пластмасс, так и прозрачного клея, имеющего хорошую адгезию к стеклу и образующего безосколочные стеклопакеты типа триплексов. При возникновении пожара ПВБ должен не только быть устойчив к воздействию пламени, но и не выделять токсичные вещества в окружающую среду [1]. Перспективным направлением в области создания полимеров с пониженной горючестью является применение фосфорсодержащих диметакрилатов [2–3]. В результате проведенных авторами ранее исследований [4–6] были разработаны полимер-мономерные композиции (ПМК) на основе растворов поливинилбутираля в смеси ди(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-)метилфосфоната (ФОМ-II) и 2-гидроксипропилметакрилата (ГПМА), термо- и фотохимически инициированная полимеризация которых позволяет получать оптически прозрачные (значения коэффициента светопропускания при длине волны 670 нм достигают 89 %) высокосшитые (содержание гель-фракции 92–95 % масс.) полимерные материалы с повышенной адгезией к стеклу (до 30,5 МПа при сдвиге) и пониженной горючестью (величина кислородного индекса 24,0–32,5 % об.).

В развитие исследований представляет интерес выявление взаимосвязи между количеством ФОМ-II в исходных растворах с учетом содержания атомов фосфора и хлора в структуре этого диметакрилатного мономера и особенностями термоокислительной деструкции и горения получаемых на их основе полимеров. Исследование данного вопроса и является целью настоящей работы.

Экспериментальная часть

Для исследований использовали ПВБ марки В-60Н Movital (производитель Kuraray Specialities Europe GmbH, Германия) с молекулярной массой 95000, содержащий 18–21 % винилспиртовых, 75–80 % винилбутиральных и не более 4 % винилацетатных звеньев. Диметакрилат ФОМ-II был синтезирован по способу [7], позволяющему получать бесцветный прозрачный продукт. ГПМА (производитель ООО «Лаборатория метакриловых мономеров», г. Дзержинск) содержал > 97 % основного вещества и *n*-метоксифенол в качестве стабилизатора.

Образцы сополимеров получали радикальной полимеризацией в массе в присутствии 1 % пероксида бензоила (ПБ) при температуре 60 °С. В дальнейшем образцы выдерживали при температуре 70 °С в течение одного часа и 80 °С в течение одного часа.

Кислородный индекс полученных материалов определяли в соответствии ГОСТ 21793-76 на приборе Oxigen Index Module.

© Борисов С. В., Кувшинова Д. Р., Кудрявцева Д. А., Каменев Ю. Н., Смирнова С. С., Ваниев М. А., Кочнов А. Б., Новаков И. А., 2023.

* Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение научных исследований межрегионального научно-образовательного центра Юга России при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № FSUS-2021-0013).

Термоокислительную деструкцию полимеров изучали термогравиметрическим методом согласно ГОСТ Р 56721-2015. Испытание проводили с помощью дериватографа системы «Паулик. Паулик. Эрдеи» в среде воздуха в динамическом режиме нагрева (10 °С/мин). Масса навески составляла 100±5 мг.

Топологию поверхности, а также элементный состав коксового остатка, исследовали с помощью двулучевого сканирующего электронного микроскопа Versa 3D Dual Beam, снабженного системой для количественного микро-рентгеноспектрального анализа TEAM™ EDS с детектором серии Apollo X Silicon Drift Detector.

Обсуждение результатов

Огнестойкость материалов оценивалась путем определения кислородного индекса, который является одним из ключевых параметров, характеризующий их противопожарные качества.

В табл. 1 приведены сведения по содержанию атомов фосфора и хлора в зависимости от содержания ФОМ-II в композиции и сравнительные значения КИ, присущие гомополимеру ФОМ-II, ПВБ, а также сополимерам, полученным на основе растворов поливинилбутираля в смеси мономеров ФОМ-II и ГПМА при различных соотношениях компонентов.

Таблица 1

Значения кислородного индекса ПВБ, ФОМ-II и сополимеров, а также теоретическое содержание в них атомов фосфора и хлора

Соотношение компонентов, использованных при получении образцов, % масс.			Содержание (теор.) Р, % масс.	Содержание (теор.) Cl, % масс.	Кислородный индекс, % об.
ФОМ-II	ГПМА	ПВБ			
–	–	100	–	–	17,0*
100	–	–	7,43	17,03	33,0
80	10	10	5,94	13,62	32,5
70	20	10	5,20	11,92	31,0
60	30	10	4,46	10,22	29,5
50	40	10	3,72	8,52	28,5
40	50	10	2,97	6,81	26,0
30	60	10	2,23	5,11	24,0
63,3	31,7	5,0	4,71	10,78	30,5
65,2	32,8	2,0	4,85	11,10	31,0
66,0	33,0	1,0	4,91	11,24	31,0

* – значение КИ заимствовано из источника [8]

Анализ данных табл. 1 показывает, что численные значения КИ для разработанных материалов изменяются в пределах 24,0–32,5 % об., которые напрямую зависят от содержания ФОМ-II в ПМК. Вместе с тем, отметим отсутствие полной симбатности между ростом кислородного индекса материалов и увеличением содержания в них атомов фосфора и хлора. Вероятно, различия в элементном составе сопо-

лимеров обуславливают различное протекание процессов их термоокисления, термодеструкции и коксообразования при горении. Для верификации этого предположения на примере образцов, полученных из 10 % растворов ПВБ и варьируемом соотношении мономеров, был проведен термогравиметрический анализ в атмосфере воздуха. Экспериментальные кривые представлены на рис. 1.

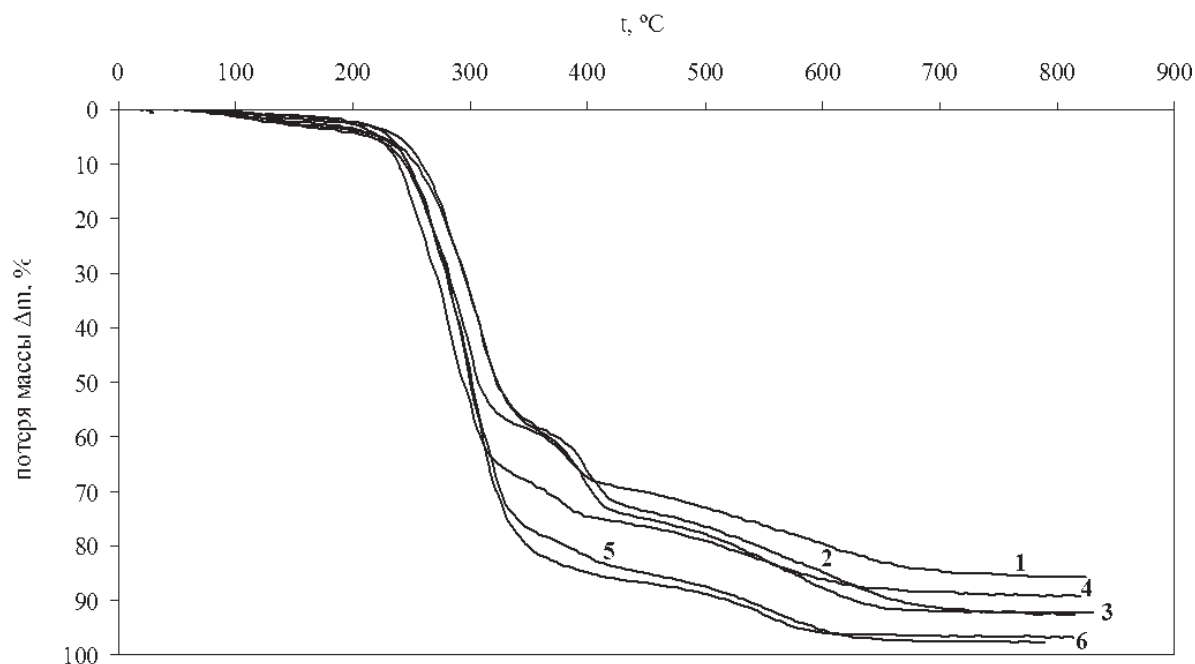


Рис. 1. Термогравиметрические кривые гомополимера ФОМ-II и сополимеров, полученных на основе 10 % масс. растворов ПВБ в смеси мономеров ФОМ-II и ГПМА. Образцы получены в условиях термохимически инициированной полимеризации при 60 °С, [ПВ] = 1 % масс., динамический режим измерения (5 °С/мин)
1 – гомополимер ФОМ-II, соотношение ФОМ-II:ГПМА, % масс.: 2 – 70:20, 3 – 60:30, 4 – 50:40, 5 – 40:50, 6 – 30:60

Многоступенчатый характер кривых рис. 1 свидетельствует о том, что, в целом, термоокислительная деструкция сополимеров на основе 10 % растворов ПВБ в смеси мономеров ФОМ-II и ГПМА, а также гомополимера ФОМ-II, является многостадийной. Потеря массы порядка 8 % при температурах меньше чем T_n , вероятнее всего, связана с удалением низкомолекулярных веществ, в частности, сорбированной

влаги воздуха и/или остаточного мономера.

В результате обработки экспериментальных кривых ТГА были определены температуры начала (T_n) и окончания (T_z) термодеструкции, а также значения коксового остатка при 750 °С для гомополимера ФОМ-II и сополимеров, полученных на основе 10 % масс. растворов ПВБ при варьируемом соотношении мономеров ФОМ-II и ГПМА. Данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты обработки экспериментальных кривых ТГА

Соотношение компонентов, использованных при получении образцов, % масс.		T_n , °С	T_z , °С	Коксовый остаток при 750 °С, % масс.
ФОМ-II	ГПМА			
100	-	246	675	14,7
70	20	261	675	7,9
60	30	258	639	7,8
50	40	237	619	11,1
40	50	252	618	2,4
30	60	255	590	3,4

В интервале 237–330 °С наблюдается резкое увеличение скорости термоокисления материалов, в результате чего испытываемые образцы теряют от 36 до 61 % массы. Что касается завершающей температуры термодеструкции, то выявлена тенденция, заключающаяся в том, что

чем больше в ПМК содержание ФОМ-II, тем выше значения T_z .

Материалы, отличающиеся содержанием мономера ФОМ-II в полимер-мономерной композиции, характеризуются различными значениями коксового остатка, регистрируемого при

750 °С. При этом отсутствует прямо пропорциональная зависимость между долей фосфорсодержащего диметакрилата в ПМК и потерей массы сополимера в результате термоокислительной деструкции. В работах [8–10] авторами представлены сведения о том, что в результате деструкции групп Р – О – С и С – Р образуются соответственно конденсированные и газообразные продукты. В используемом нами диметакрилате присутствуют вышеуказанные группы, что предопределяет протекание термоокислительной деструкции сополимеров ФОМ-II по обоим направлениям. Вместе с тем, на образование газообразных и конденсированных продуктов определенное влияние оказывают и другие компоненты ПМК в виде ПВБ и ГПМА. Например, из данных

табл. 2 следует, что наибольшим значением коксового остатка характеризуется материал, полученный на основе композиции с массовым соотношением ФОМ-II:ГПМА:ПВБ, равным 50:40:10. Вероятно, именно такое соотношение обеспечивает получение сополимера, термоокисление которого протекает с образованием наибольшего количества конденсированной фазы.

В развитие исследований для более детального изучения структуры и элементного состава коксового остатка авторами методом силовой электронной микроскопии (СЭМ) были проанализированы образцы сополимеров, подвергавшиеся пиролизическому тесту. Некоторые результаты иллюстрируют фотографии, представленные на рис. 2 и 3.

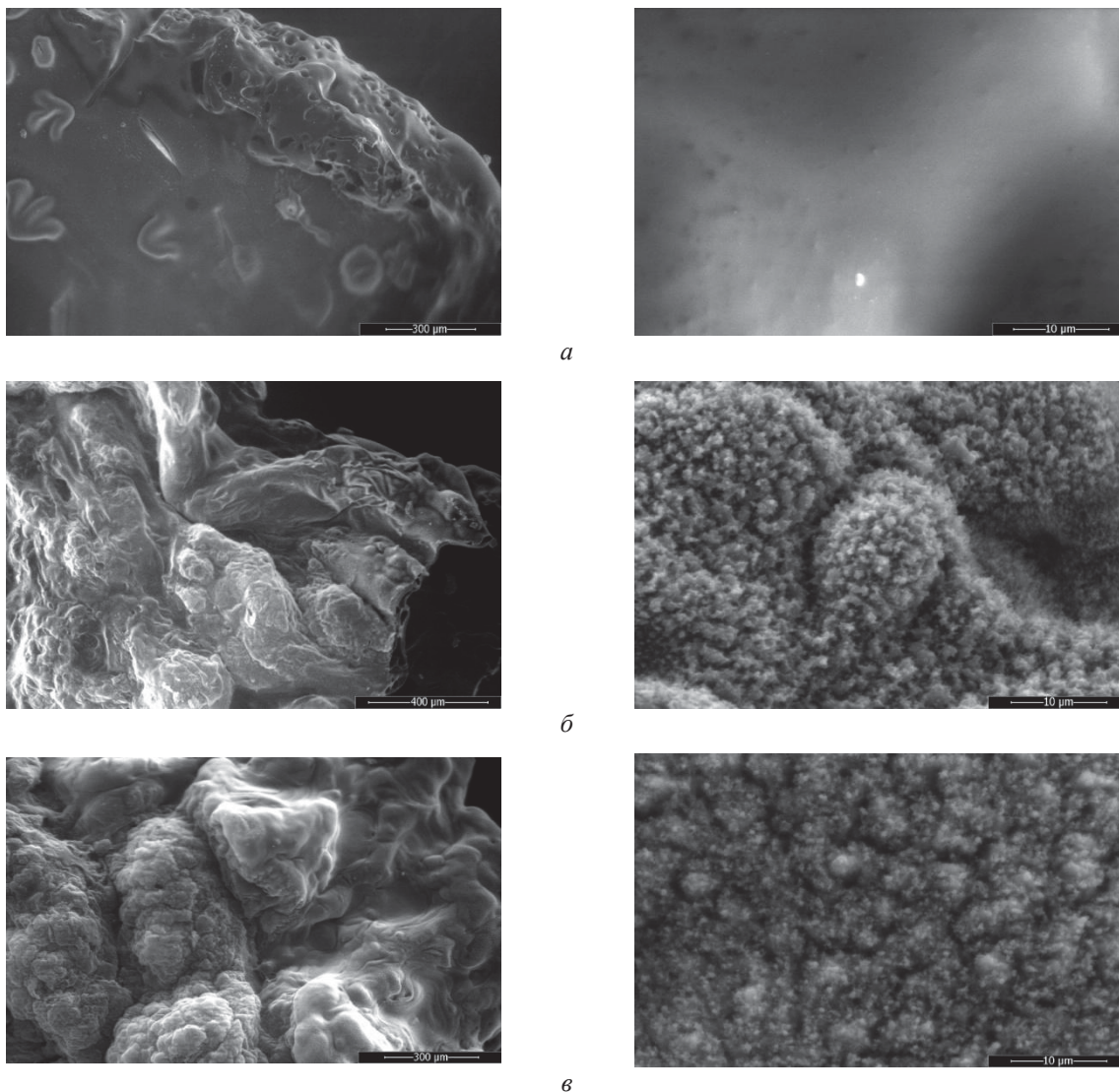


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ образцов кокса, полученных в результате пиролизического теста
Образцы получены в условиях термохимически инициированной под действием 1 % ПВБ полимеризации
10 % растворов ПВБ при варьировании соотношения мономеров ФОМ-II и ГПМА, % масс.:
а – 30:60, б – 50:40, в – 80:10

Сравнение микрофотографий показывает существенные отличия структуры материала, образовавшегося после воздействия открытого пламени в зависимости от соотношения компонентов. С увеличением содержания ФОМ-II топология структуры меняется, что проявляется в более развитой поверхности кокса (см. правые снимки «б» и «в» на рис. 2).

Отсутствие на образцах (фото «б» и «в») пузырьков свидетельствует о том, что термоокис-

лительная деструкция сополимеров, приводящая к образованию газообразных продуктов, протекает раньше при более низких температурах. Аналогичное явление описывали авторы работ [11–13].

Отчасти вышесказанное предположение о ступенчатом характере протекания термоокислительной деструкции подтверждается данными рис. 3, на которых изображены поверхности этих же образцов в предпиролизной зоне.

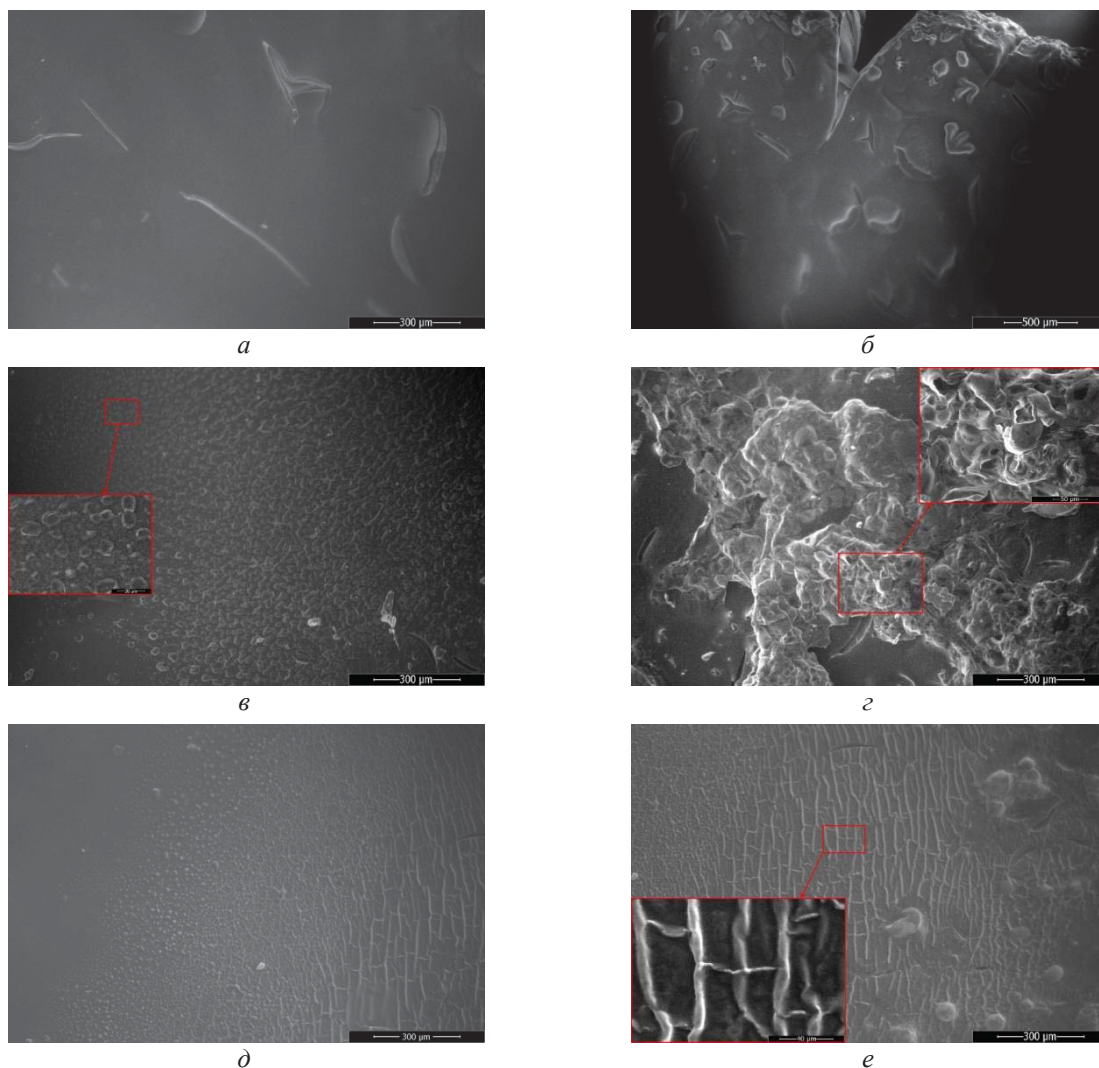


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ образцов сополимеров предпламенной области
Сополимеры получены (60 °С, [ПБ] = 1 % масс.) на основе 10 % масс. растворов ПВБ
в смеси мономеров ФОМ-II и ГПМА следующего соотношения, % масс.:
а, б – 30:60; в, г – 50:40; д, е – 80:10

Можно проследить развитие деструктивных процессов при горении, проявляющихся в виде деформаций различного характера. На микрофотографиях поверхности предпиролизной области всех сополимеров фиксируются незначительные деформации примерно одинакового характера. При повышении температуры (пере-

ход к зоне горения) наблюдается их накопление и формирование коксового слоя.

С помощью метода микрорентгеноспектроскопии был произведен элементный анализ поверхности коксового остатка, а также образца материала, взятого из предпиролизной области. Данные сведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты микрорентгеноспектрального анализа гомополимера ФОМ-II и сополимеров, полученных на основе 10 % растворов ПВБ в смеси мономеров ФОМ-II и ГПМА (60 °С, [ПВ] = 1 % масс.)

Соотношение компонентов, использованных при получении образцов, % масс.		Содержание атомов хлора и фосфора в предпиролизной области, % масс.		Содержание атомов хлора и фосфора в коксовом слое, % масс.	
ФОМ-II	ГПМА	Cl	P	Cl	P
100	–	8,3	18,2	–	9,1
80	10	2,2	20,0	–	11,3
60	30	1,5	19,0	–	4,3
50	40	1,8	17,3	–	16,3
30	60	1,1	4,5	–	1,6

Из данных таблицы следует, что в результате огневого воздействия в коксовом слое атомы хлора не обнаруживаются. Очевидно, это обусловлено их участием в процессах, связанных с формированием газовой фазы. Вместе с тем, в коксовом остатке фиксируется различное содержание атомов фосфора, определяемое содержанием ФОМ-II в рецептуре каждой конкретной композиции.

Следует отметить, что результаты рентгеноспектрального анализа согласуются с данными термогравиметрии в части особенностей термодеструктивных процессов, вызванных воздействием высокой температуры и пламени. Эти особенности преимущественно определяются наличием Р – О – С и С – Р связей в структуре диметакрилата ФОМ-II.

Выводы

Таким образом, в результате исследований установлено, что при термоокислительной деструкции и горении сополимеров, полученных термоинициированной полимеризацией полимер-мономерных композиций на основе растворов поливинилбутирала в смеси мономеров ди(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-)метилфосфоната и 2-гидроксипропилметакрилата атомы фосфора участвуют не только в процессах, приводящих к образованию конденсированной фазы, но и в формировании газообразных продуктов. Вероятно, это связано с наличием Р – О – С и С – Р связей в структуре диметакрилата ФОМ-II, определяющими протекание термоокислительной деструкции с образованием конденсированных и газообразных продуктов соответственно. В свою очередь, это нашло отражение в содержании и топологии поверхности коксовых остатков, полученных после пиролитического воздействия на исследуемые материалы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Aminabhavi, T. M. Flammability Characteristics of Polymers / T. M. Aminabhavi, P. E. Cassidy // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 1989. – Vol. 28, № 7–8. – P. 717–751.
2. Пат. 2 788 007 Российская Федерация, МПК C08G 79/04, C09K 21/12, C09K 21/14. Применение олигоэфиракрилата (((1-хлор-4-((1-хлор-3-(3-хлор-2-(((1-хлор-3-(метакрилокси)пропан-2-ил)окси))((1-хлор-3-феноксипропан-2-ил)окси)фосфат)пропокси)пропан-2-ил)окси)бутан-2-ил)окси)фосфатдиил)бис(окси))бис(3-хлорпропан-2,1-диил)бис(2-метилакрилата) в качестве олигомера для получения термо- и теплостойких полимеров с пониженной горючестью: № 2022106887: заявл. 16.03.2022: опубл. 16.01.2023 / Б. А. Бураков, Е. С. Бочкарев, Н. Х. Гричишкина, О. О. Тужиков, В. Г. Кочетков, Н. В. Сидоренко, С. В. Борисов, А. Х. Али; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – 7 с.
3. Пат. 2 788 145 Российская Федерация, МПК C08G 79/04, C09K 21/12, C09K 21/14. Применение олигоэфиракрилата (((1-4-(2-(4-(3-(4-(2-(4-(2-(((1-аллилокси)-3-хлорпропан-2-ил)окси))((1-хлор-3-(метакрилокси)пропан-2-ил)окси)фосфато)окси)-3-хлорпропокси)фенил)пропан-2-ил)фенокси)-2-гидроксипропокси)фенил)пропан-2-ил)фенокси)-3-хлорпропан-2-ил)окси)фосфатдиил)бис(окси))бис(3-хлорпропан-2,1-диил)бис(2-метилакрилата) в качестве олигомера для получения термо- и теплостойких полимеров с пониженной горючестью: № 2022106686: заявл. 15.03.2022: опубл. 17.01.2023 / Б. А. Бураков, Е. С. Бочкарев, Н. Х. Гричишкина, О. О. Тужиков, О. И. Тужиков, В. Г. Кочетков, Н. В. Сидоренко, С. В. Борисов, А. Х. Али, С. М. Соломахин; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – 7 с.
4. Изучение фосфорсодержащих полимер-мономерных композиций на основе поливинилбутирала / С. В. Борисов, М. А. Ваниев, А. Б. Кочнов [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 7 (134) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 12). – С. 161–165.
5. Исследование реологических свойств растворов поливинилбутирала в метакриловых мономерах / И. А. Новаков, С. В. Борисов, А. Б. Кочнов, М. А. Ваниев // Клеи. Герметики. Технологии. – 2018. – № 3. – С. 22–27.
6. Пат. 2551660 Российская Федерация, МПК C08F 2/48, C08F 220/26, C08L 29/14, C08L 33/14, C08L 43/02. Фотополимеризующаяся композиция : № 2014111366/04 : заявл. 25.03.2014 : опубл. 27.05.2015 / А. Б. Кочнов, С. В. Борисов, М. А. Ваниев, Г. Д. Бахтина, Н. В. Сидоренко, И. А. Новаков ; ФГБОУ ВПО ВолгГТУ. – 9 с.

7. Пат. 2284330 Российская Федерация, МПК C07F 9/09, 9/40. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов : № 2005121804/04 : заявл. 11.07.2005 : опубл. 27.09.2006 / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов ; ГОУ ВПО ВолгГТУ. – 10 с.

8. Vinyl acetate/butyl acrylate copolymers. Part 2: Fire retardancy using phosphorus-containing additives and monomers / S. Duquesne, G. Camino, J. Lefebvre, G. Seeley // *Polymer Degradation and Stability*. – 2004. – Vol. 85. – P. 883 – 892.

9. Chen, X. Flammability and thermal degradation of epoxy acrylate modified with phosphorus-containing compounds / X. Chen, Ch. Jiao // *Polymers Advanced Technologies*. – 2010. – Vol. 21, № 7. – P. 490 – 495.

10. Chen, X. Flammability and thermal degradation of epoxy acrylate modified with phosphorus-containing compounds / X. Chen, L. Song, Y. Hu // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – Vol. 115, № 6. – P. 3332 – 3338.

11. Guo-An, W. The flame-retardant material – 1. Studies on thermal characteristics and flame retardance behavior of phosphorus-containing copolymer of methyl methacrylate with 2-methacryloxyethylphenyl phosphonate / W. Guo-An, C. Wang, C. Chen // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – Vol. 50, № 11. – P. 2683 – 2690.

12 Thermal degradation and flame-retardant properties of epoxy acrylate resins modified with a novel flame retardant containing phosphorous and nitrogen / X. Qian, Q. Tai, L. Song, R. Yuen // 11th International Symposium on Fire Safety Science, FSS 2014, New Zealand, 10 February 2014 through 14 February 2014 / University of Canterbury Canterbury. – New Zealand, 2014. – Vol. 11. – P. 883 – 894.

13. Dai, K. Study of the flame retardancy and thermal properties of unsaturated polyester resin via incorporation of a reactive cyclic phosphorus-containing monomer / K. Dai, L. Song, Y. Hu // *High Performance Polymers*. – 2013. – Vol. 25, № 8 – P. 938 – 946.

REFERENCES

1. Aminabhavi, T. M. Flammability Characteristics of Polymers / T. M. Aminabhavi, P. E. Cassidy // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 1989. – Vol. 28, № 7-8. – P. 717 – 751

2. Пат. 2 788 007 Российская Федерация, МПК C08G 79/04, C09K 21/12, C09K 21/14. Применение олигоэфиракрилата (((1-хлор-4-((1-хлор-3-(3-хлор-2-(((1-хлор-3-(метакрилоилокси)пропан-2-ил)окси))((1-хлор-3-феноксипропан-2-ил)окси)фосфат)пропокси)пропан-2-ил)окси)бутан-2-ил)окси)фосфатдиль)бис(окси)бис(3-хлорпропан-2,1-диль)бис(2-метилакрилата) в качестве олигомера для получения термо- и теплостойких полимеров с пониженой горючестью : № 2022106887 : заявл. 16.03.2022 : опубл. 16.01.2023 / Б. А. Буратов, Е. С. Бохкарев, Н. Н. Гричishкина, О. О. Тужиков, В. Г. Кочетков, Н. В. Сидоренко, С. В. Борисов, А. Н. Али ; ФГБОУ ВО ВолгГТУ.

3. Пат. 2 788 145 Российская Федерация, МПК C08G 79/04, C09K 21/12, C09K 21/14. Применение олигоэфиракрилата (((1-(4-(2-(4-(3-(2-(4-(2-(((1-(аллил)окси))-3-хлорпропан-2-ил)окси))((1-хлор-3-(метакрилоилокси)пропан-2-ил)окси)фосфат)окси)-3-хлорпропокси)фенил)пропан-2-ил)фенокси)-2-гидроксипропокси)фенил)пропан-2-ил)фенокси)-3-хлорпропан-2-ил)окси)фосфатдиль)бис(окси)бис(3-хлорпропан-2,1-диль)бис(2-метилакрилата) в качестве олигомера для получения термо- и теплостойких

полимеров с пониженой горючестью : № 2022106686 : заявл. 15.03.2022 : опубл. 17.01.2023 / Б. А. Буратов, Е. С. Бохкарев, Н. Н. Гричishкина, О. О. Тужиков, О. И. Тужиков, В. Г. Кочетков, Н. В. Сидоренко, С. В. Борисов, А. Н. Али, С. М. Соломаhin ; ФГБОУ ВО ВолгГТУ.

4. Изучение фосфорсодержащих полимер-мономерных композиций на основе поливинилбутирала / С. В. Борисов, М. А. Ванев, А. Б. Кочнов [и др.] // *Izvestiya VolgGTU. Seriya «Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomero-rov i polimernykh materialov»*. Vyp. 12 : mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2014. – № 7 (134). – С. 161–165.

5. Issledovanie reologicheskikh svoystv rastvorov polivinilbutirala v metakrilovykh monomerakh / I. A. Novakov, S. V. Borisov, A. B. Kochnov, M. A. Vaniev // *Klei. Germetiki. Tekhnologii*. – 2018. – № 3. – С. 22 – 27.

6. Пат. 2551660 Российская Федерация, МПК C08F 2/48, C08F 220/26, C08L 29/14, C08L 33/14, C08L 43/02. Fotopolimerizuyushchayasya kompoziciya: № 2014111366/04: заявл. 25.03.2014: опубл. 27.05.2015 / А. Б. Кочнов, С. В. Борисов, М. А. Ванев, Г. Д. Бахтина, Н. В. Сидоренко, И. А. Новаков ; ФГБОУ ВПО ВолгГТУ.

7. Пат. 2284330 Российская Федерация, МПК C07F 9/09, 9/40. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов: № 2005121804/04 : заявл. 11.07.2005: опубл. 27.09.2006 / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов ; ГОУ ВПО ВолгГТУ. Vinyl acetate/butyl acrylate copolymers. Part 2: Fire retardancy using phosphorus-containing additives and monomers / S. Duquesne, G. Camino, J. Lefebvre, G. Seeley // *Polymer Degradation and Stability*. – 2004. – Vol. 85. – P. 883 – 892.

8. Vinyl acetate/butyl acrylate copolymers. Part 2: Fire retardancy using phosphorus-containing additives and monomers / S. Duquesne, G. Camino, J. Lefebvre, G. Seeley // *Polymer Degradation and Stability*. – 2004. – Vol. 85. – P. 883 – 892.

9. Chen, X. Flammability and thermal degradation of epoxy acrylate modified with phosphorus-containing compounds / X. Chen, Ch. Jiao // *Polymers Advanced Technologies*. – 2010. – Vol. 21, № 7. – P. 490 – 495.

10. Chen, X. Flammability and thermal degradation of epoxy acrylate modified with phosphorus-containing compounds / X. Chen, L. Song, Y. Hu // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – Vol. 115, № 6. – P. 3332 – 3338.

11. Guo-An, W. The flame-retardant material – 1. Studies on thermal characteristics and flame retardance behavior of phosphorus-containing copolymer of methyl methacrylate with 2-methacryloxyethylphenyl phosphonate / W. Guo-An, C. Wang, C. Chen // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – Vol. 50, № 11. – P. 2683 – 2690.

12. Thermal degradation and flame-retardant properties of epoxy acrylate resins modified with a novel flame retardant containing phosphorous and nitrogen / X. Qian, Q. Tai, L. Song, R. Yuen // 11th International Symposium on Fire Safety Science, FSS 2014, New Zealand, 10 February 2014 through 14 February 2014 / University of Canterbury Canterbury. – New Zealand, 2014. – Vol. 11. – P. 883 – 894.

13. Dai, K. Study of the flame retardancy and thermal properties of unsaturated polyester resin via incorporation of a reactive cyclic phosphorus-containing monomer / K. Dai, L. Song, Y. Hu // *High Performance Polymers*. – 2013. – Vol. 25, № 8 – P. 938 – 946.

*S. V. Borisov, D. R. Kuvshinova, D. A. Kudryavtseva, Yu. N. Kamenev, S. S. Smirnova
M. A. Vaniev, A. B. Kochnov, I. A. Novakov*

**THERMAL-OXIDATIVE DESTRUCTION AND COMBUSTION
OF COPOLYMERS BASED ON SOLUTIONS OF POLYVINYL BUTYRAL
IN A MIXTURE OF METHACRYLIC MONOMERS**

Volgograd State Technical University

Abstract. The article provides information reflecting the influence of di(1-methacryloxy-3-chloropropoxy-2-methylphosphanate) on the processes of thermal-oxidative destruction and combustion of copolymers based on it. Using thermogravimetric analysis and double-beam scanning electron microscopy, it was established that phosphorus atoms in the processes under study participate in the formation of both condensed and gaseous products, which is likely due to the presence of P – O – C and C – P bonds in the structure of the investigated methylphosphanate.

Keywords: phosphorus-containing dimethacrylate, polyvinyl butyral, thermal-oxidative destruction, combustion.