

На правах рукописи

**Гладунова Ольга Игоревна**

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕСТОЙКИХ  
ПОЛИОКСАДИАЗОЛЬНЫХ ВОЛОКОН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
НАНО- И МИКРОСТРУКТУРНЫМИ ДОБАВКАМИ**

Специальность 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных  
полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» (СПбГУПТД) на кафедре наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А.И. Меоса

Научный руководитель:

**Асташкина Ольга Владимировна** –  
кандидат технических наук, доцент,  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный  
университет промышленных технологий и дизайна»,  
и.о. заведующего кафедрой наноструктурных,  
волокнистых и композиционных материалов им. А.И.  
Меоса.

Официальные оппоненты:

**Устинова Татьяна Петровна** –  
доктор технических наук, профессор,  
Энгельсский технологический институт (филиал)  
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный  
технический университет имени Гагарина Ю.А.»,  
профессор кафедры «Технология и оборудование  
химических, нефтегазовых и пищевых производств».

**Толочко Олег Викторович** –  
доктор технических наук, профессор,  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский политехнический университет  
Петра Великого»,  
профессор Высшей школы физики и технологий  
материалов.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

Защита диссертации состоится « 22 » декабря 2026 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.385.01 на базе СПбГУПТД по адресу: 191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18, ауд. 437.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте СПбГУПТД <https://sutd.ru/nauka/dissertacii/> и в библиотеке по адресу: 190068, г. Санкт-Петербург, Вознесенский пр., д. 46.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2026 г.

Учёный секретарь диссертационного  
совета 24.2.385.01  
д.т.н., профессор

Витковская Раиса Федоровна

*Диссертация посвящается памяти доктора технических наук, профессора, лауреата премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники, Александра Александровича Лысенко.*

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Синтетические волокна широко применяются для изготовления спецодежды, защитного текстиля и в качестве армирующих компонентов при производстве композитных материалов. Однако большинство из них обладает существенным недостатком — горючестью, что повышает пожароопасность при эксплуатации. Мировой объём производства огнестойких синтетических волокон в 2025 году составил 156 тыс. тонн. В Российской Федерации термо- и огнестойкие волокна марок Русар, Армос и СВМ выпускаются в ограниченных объёмах, не превышающих 500 т/год, при этом основная их часть направляется на изготовление средств баллистической защиты. В связи с этим актуальным является поиск доступных и технологичных альтернатив.

Наибольший интерес представляют полиоксадиазольные (ПОД) волокна благодаря уникальным свойствам, которые делают их незаменимыми в высокотемпературных процессах. Единственными мировыми производителями данных волокон являются компания Jiangsu Pod New Material (Китай) с объёмом производства 1000 т/год и ОАО «СветлогорскХимволокно» на территории Союзного государства — 600 т/год. Компоненты для их синтеза дешевы и доступны, что делает производство экономически выгодным. Недостатком ПОД волокон является невысокий кислородный индекс (21-23 об.%), что относит ПОД волокна к классу легкогорючих. Повышение огнестойкости ПОД волокон расширит области их применения — в частности, для одежды пожарных, спасателей, металлургов — и позволит создать эффективную отечественную альтернативу дефицитным термостойким материалам.

Направление диссертационной работы соответствует ряду критических технологий, утвержденных указом Президента РФ от 28.02.2024 №145 «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации» и указом Президента РФ от 18.06.2024 №529 «Об утверждении приоритетных направлений научно-технологического развития и перечня важнейших наукоёмких технологий». В документах определены приоритеты развития страны, в том числе в области производства синтетических волокон и перечислены технологии создания новых материалов с заданными свойствами.

**Степень разработанности темы.** Исследованиям в области повышения термо-, огнестойкости волокон, а также модификации полимеров путем введения нано- и микроструктурных добавок в массу полимера в современной отечественной и зарубежной научной литературе посвящено большое количество работ. Предложенные учеными подходы к модификации достаточно разнообразны. Известны работы Васильева М.П., посвященные структурным изменениям полиоксадиазольного (ПОД) полимера при введении фталоцианинов (ФЦ). Однако, автор исследовал структурные изменения ПОД на уровне плёночных материалов. В работах авторов Gomes D., Loos M. (Испания) описан способ ведения одностенных и многостенных нанотрубок в полиоксадиазольный полимер на стадии синтеза. Abetz V., Schulte K. (Германия) исследовали особенности диспергирования многослойных нанотрубок в растворе полиоксадиазольного полимера. Дянковой Т.Ю. предложены способы введения органических и минеральных дисперсных красителей в прядильный раствор полимера на стадиях осаждения и термической вытяжки свежесформованных арамидных волокон. Известны работы Лысенко А.А., Петровой Д.А., Сальниковой П.Ю., Москалюк О.А, Цобкалло Е.С, Юдина В.Е. по изучению влияния углеродных нанотрубок и технического углерода (ТУ), содержащихся в расплавах и растворах полимеров на: вязкость и стабильность прядильных растворов полиакрилонитрильного (ПАН) волокна, физико-механические характеристики ПАН волокон, ПАН, ПОД и полипропиленовых (ПП) плёнок и плёночных ПП нитей.

Перспективность использования нано- и микроструктурных добавок (НМСД) для придания ПОД волокнам термо- и огнезащитных свойств требует теоретической проработки и экспериментального обоснования, что также является актуальным.

**Цель диссертационной работы** заключается в разработке технологии получения полиоксадиазольных волокон с повышенным кислородным индексом при сохранении термофизических свойств путём модификации нано- и микроструктурными добавками на стадии получения прядильного раствора.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Подбор предполагаемых антипирирующих добавок и оценка возможности их применения в качестве дисперсных НМСД для получения ПОД волокон-композитов с повышенным кислородным индексом (КИ).
2. Выявление реологических характеристик растворов ПОД, наполненных НМСД, получение из них плёнок – модельных объектов по отношению к волокнам и изучение их свойств.
3. Определение основных технологических параметров формования ПОД волокон-композитов с НМСД, изучение свойств полученных волокон-композитов.
4. Установление влияния НМСД в составе ПОД волокон-композитов на их огнестойкость.

**Научная новизна работы** состоит в том, что

1. Установлен механизм образования и взаимодействия наночастиц добавок и макромолекул ПОД полимера, предложен механизм огнезащитного действия НМСД сочетающий газофазное ингибирование за счет выделения атомов Br и Cl, диссипацию тепловой энергии на введенных частицах и барьерные свойства мелкопористой пены, а для ПОД с техническим углеродом за счет образования низкотеплопроводной углеродной структуры.
2. Выявлен немонотонный характер зависимости вязкости прядильных растворов ПОД от содержания в них бром-, хлорсодержащих фталоцианинов меди с минимумом при концентрации фталоцианинов 7,5 масс.%, а для растворов ПОД с техническим углеродом характерно монотонное снижение вязкости без последующего роста.
3. Впервые доказана возможность применения НМСД бром-, хлорсодержащих фталоцианинов меди и технического углерода в качестве антипиренов для ПОД нитей при одновременном улучшении термофизических показателей за счет структурирующего действия введенных добавок и формирования более плотной надмолекулярной структуры.

Содержание диссертационной работы полностью соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов в части п.1. «физико-химические основы технологии полимеров, разработка рецептуры», п. 2 «технологии изготовления изделий и процессы, протекающие при этом; технологии модификации», п.3 «физико-химические основы процессов, происходящих в материалах на стадии изготовления изделий», п.6 «определение физико-механических характеристик полимерных материалов; разработка принципов регулирования состава и структуры полимерных материалов».

**Теоретическая значимость работы** состоит в развитии представлений о механизме образования наночастиц добавок бром-, хлорсодержащих фталоцианинов меди в объёме волокна, и взаимодействия НМСД бром-, хлорсодержащих фталоцианинов меди и технического углерода с макромолекулами ПОД полимера в процессе формования волокна, показывающем, что НМСД, встраиваясь между цепями макромолекул ПОД, выполняют роль подобно «смазки» (межпачечная пластификация), приводящей к снижению вязкости раствора ПОД.

**Практическая значимость работы.** Показано, что использование в качестве веществ-антипиренов бром- и хлорсодержащих ФЦ меди и ТУ: способствует снижению вязкости прядильных растворов при сохранении концентрации полезного вещества, что позволяет формовать из более концентрированных растворов; дает возможность повысить не только КИ, но и прочностные показатели, а также формоустойчивость ПОД нитей. Экспериментально определено количественное содержание НМСД (бром- и хлорсодержащих ФЦ меди и ТУ) в прядильном растворе ПОД, обеспечивающее повышение КИ и физико-механических показателей ПОД нитей. Разработан метод получения плёночных материалов на основе исходного и модифицированного ПОД растворов. Продемонстрирован характер горения исходных и модифицированных НМСД ПОД нитей, подтверждающий соответствие ГОСТ Р 53264-2019. Разработанная композитная технология

получения ПОД нитей с повышенным КИ апробирована и внедрена на ОАО «СветлогорскХимволокно», что подтверждено Актом внедрения. Диссертационная работа ориентирована на выпуск полномасштабных партий готовой продукции на действующем предприятии Союзного государства ОАО «СветлогорскХимволокно» (РБ). Техническая значимость полученных результатов подтверждены патентом РФ № 2712691 С1 «Полимерная композиция и способ получения прядильного раствора на основе полимерной композиции».

**Методология и методы исследования.** В диссертационной работе использовались современные подходы к изучению объектов исследования, основанные на взаимодополняющих методах исследования и гостированные методики оценки свойств добавок, прядильных растворов, волокон, а также методы: сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА); термомеханического анализа; определения КИ, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС).

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается их согласованностью с известными теоретическими положениями и передовыми мировыми данными, воспроизводимостью экспериментальных данных и взаимодополняемостью результатов статистической обработки, полученных с применением современного оборудования, а также широкой апробацией работы на всероссийских и международных конференциях.

Полученные результаты имеют широкое практическое применение.

**Положения, выдвигаемые на защиту:**

1. Механизмы образования и взаимодействия наночастиц бром-, хлорсодержащих фталоцианинов меди в структуре полиоксадиаэольного волокна в процессе формования и реализуемый ими механизм огнезащитного действия.
2. Закономерности изменения вязкости прядильных растворов полиоксадиазола от содержания в них НМСД бром-, хлорсодержащих фталоцианинов и технического углерода.
3. Установленная и подтвержденная в производственных условиях эффективность модификации прядильных ПОД растворов НМСД бром-, хлорсодержащих фталоцианинов меди и технического углерода, позволившая достичь высокого кислородного индекса ПОД нитей при одновременном улучшении термофизических показателей.

**Личный вклад автора** заключается в том, что на всех стадиях исследования им осуществлялись выбор общей стратегии исследования, постановка и проведение экспериментов, интерпретация полученных данных, формирование выводов, а также подготовка рукописей к публикации.

**Апробация результатов работы.** Результаты диссертационной работы изложены в 1-ой статье, входящей в базы данных Scopus и Web of Science, 6-ти статьях в научных журналах, входящих в «Перечень ВАК ...», в 1-ой статье индексированной в РИНЦ, в 4-х тезисах сборников материалов 4-х международных и всероссийских конференций, получен 1 акт внедрения, 1 патент РФ на изобретение.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка использованных источников из 204 наименований, 3 приложений. Работа изложена на 188 страницах машинописного текста, включает 61 рисунок, 22 таблицы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** проведен аналитический обзор научных и технических источников информации, посвящённых термостойким волокнам, способам повышения огнестойкости волокон и текстильных материалов, рассмотрены способы модификации волокнообразующих полимеров на стадии синтеза и формования волокон, в том числе за счёт введения НМСД добавок. По результатам аналитического обзора сформулирована цель и задачи диссертационной работы и определены направления разработки огнестойких ПОД волокон, модифицированных НМСД галогенсодержащих соединений и ТУ.

**Во второй главе** описаны объекты и методы исследования. Представлены свойства выбранных НМСД различной природы: органические соединения – термостойкие галогенсодержащие пигменты, термостойкие безгалогенсодержащие пигменты,

антипиреновые добавки – декабромдифенилоксид, декабромдифенилэтан, ТУ нескольких марок, неорганические соединения – фосфат аммония, сульфат аммония. В работе использованы гостированные методы определения свойств добавок, стандартные методы определения физико-механических свойств волокон, реологических характеристик растворов, методы СЭМ, ТГА и ДТА, ЭДРС, термомеханического анализа и КИ.

В третьей главе исследованы характеристики отобранных НМСД, которые важны для использования их в качестве добавок, вводимых в прядильный раствор: растворимость и устойчивость к действию концентрированной  $H_2SO_4$ , термостабильность в интервале температур деструкции ПОД полимера и невымываемость из сформованных ПОД плёнок. После первичного анализа для дальнейших исследований были отобраны: 1) декабромдифенилоксид (АП-dBr), 2) бромсодержащий ФЦ меди (АП-Br), 3) хлорсодержащий ФЦ меди (АП-Cl), 4) ТУ П803 (АП-У), как удовлетворяющие вышеперечисленным требованиям. Основные характеристики НМСД приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Основные характеристики выбранных НМСД

| НМСД   | Размер частиц НМСД, нм | Размер частиц НМСД после переосаждения, нм | Растворимость НМСД в $H_2O$ / конц. $H_2SO_4$ | Диффузия НМСД из ПОД плёнки |
|--------|------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------|
| АП-dBr | 4500 - 4700            | -                                          | не растворим / не растворим                   | нет                         |
| АП-Br  | 100 - 400              | 80-100 (70%), 100-150 (30%)                | не растворим / ограничено                     | нет                         |
| АП-Cl  | 100 - 450              | 80-100 (60%), 100-200 (40%)                | не растворим / ограничено                     | нет                         |
| АП-У   | 80 - 190               | -                                          | не растворим / не растворим                   | частично (следы)            |

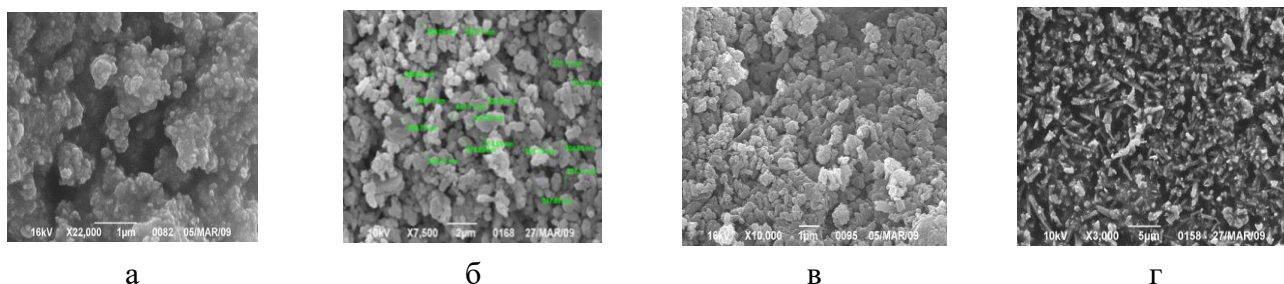
Термический распад добавок лежит в интервале 440-800 °С, то есть в интервале термодеструкции ПОД полимера. Для галогенсодержащих НМСД конечные температуры деструкции ( $T_k$ ) лежат в интервале 635-760 °С, когда теряется от 74 до 100% массы, а для АП-У при температуре 800 °С потеря массы составляет всего 14,3% (табл.2).

Таблица 2 – Температурные характеристики ПОД плёнки и НМСД в воздушной (кислородсодержащей) среде

| Образец    | $T_1$ */потеря массы, % | $T_2$ */потеря массы, % | $T_{50}$ */потеря массы, % | $T_k$ */потеря массы, % |
|------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|
| ПОД плёнка | 120 / 5,0               | 440 / 12,0              | 532 / 50,0                 | 712 / 100,0             |
| АП-У       | 447 / 5,0               | 767 / 10,0              | -                          | 800 / 14,3              |
| АП-Br      | 120 / 3,5               | 440 / 13,0              | 485 / 50,0                 | 635 / 100,0             |
| АП-Cl      | 200 / 3,0               | 472 / 6,0               | 605 / 50,0                 | 760 / 74,0              |
| АП-dBr     | 160 / 9,0               | 455 / 16,0              | 538 / 50,0                 | 690 / 96,0              |

\* $T_1$  – температура первого этапа терморазложения,  $T_2$  – температура начала резкой потери массы,  $T_{50}$  – температура, при которой образец теряет 50% массы,  $T_k$  – конечная температура термодеструкции.

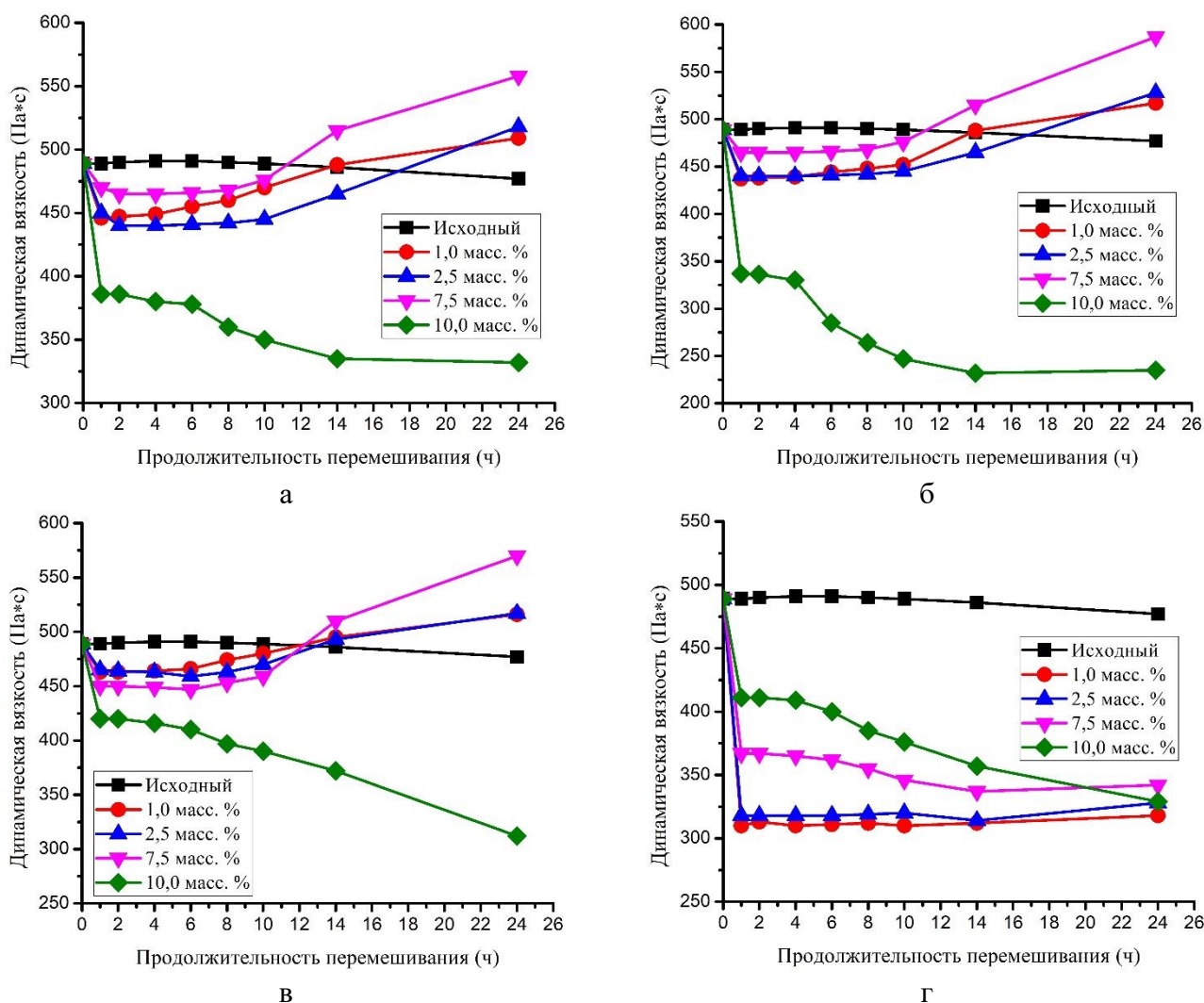
Размер частиц добавок лежит в интервале 4500-4700 нм для АП-dBr, 100-450 нм для АП-Br и АП-Cl и 80-190 нм АП-У. Переосаждение способствует уменьшению размера частиц АП-Br, АП-Cl до 80-150 нм и увеличению доли наноразмерных частиц (рис.1, табл.1).



а – АП-Br до переосаждения, б – АП-Br после переосаждения  
в – АП-Cl до переосаждения, г – АП-Cl после переосаждения  
Рисунок 1 – Структура добавок АП-Br и АП-Cl до и после переосаждения

Установлено, что выбранные НМСД способствуют стабилизации растворов ПОД в среде без доступа воздуха, т.е. в условиях формирования волокон. Растворы ПОД, модифицированные НМСД остаются стабильными в течение 10 суток.

Введение НМСД в раствор ПОД в порошкообразном виде при концентрациях 1,0 - 10,0 масс.% способствует снижению вязкости свежеприготовленных растворов ПОД. Однако, через 24 часа вязкость ПОД растворов, содержащих АП-Cl, АП-Br и АП- dBr от 1,0 до 7,5 масс.%, становится выше вязкости исходного раствора, но не превышает допустимую по технологическому регламенту производства (рис.2). Механизм образования наночастиц в объеме полимера и снижение вязкости прядильного раствора рассмотрен в главе 5.

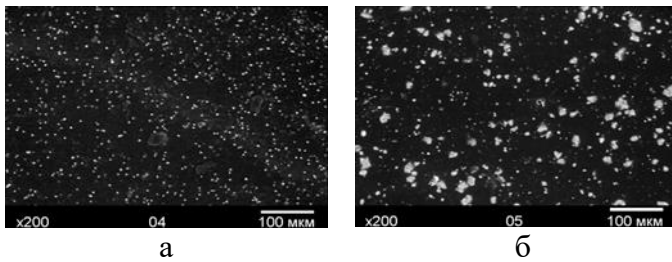


а – добавка АП-Cl, б – добавка АП-Br, в – добавка АП-dBr, г – добавка АП-У

Рисунок 2 – Кинетика изменения динамической вязкости растворов ПОД, модифицированных различными НМСД

Для модификации ПОД материалов можно использовать НМСД в количестве 1,0 - 10,0 масс.% по отношению к массе полимера. При концентрациях выше 10,0 масс.% затрудняется процесс диспергирования. Введение добавок возможно в виде дисперсий в  $H_2SO_4$  или в порошкообразном виде, в случае отлива плёнок из ПОД растворов (рис.3). Равномерность дисперсии зависит от продолжительности процесса диспергирования. При диспергировании в течение 15-16 ч размер частиц переходит в нанодиапазон (рис.4)

По данным ТГА, ДТА в воздушной среде исходных и модифицированных НМСД ПОД плёнок было показано, что добавки АП-Cl, АП-Br, АП-У способствуют увеличению термостабильности ПОД плёнок: их введение в структуру ПОД плёнок обеспечивает увеличение температуры  $T_2$  и  $T_{50}$  (табл.3).



а – ПОД+АП-Br (2,5 масс.%) дисперсия,  
б – ПОД+АП-Br (2,5 масс.%) порошок  
Рисунок 3 – Фотографии ПОД плёнок,  
модифицированных АП-Br

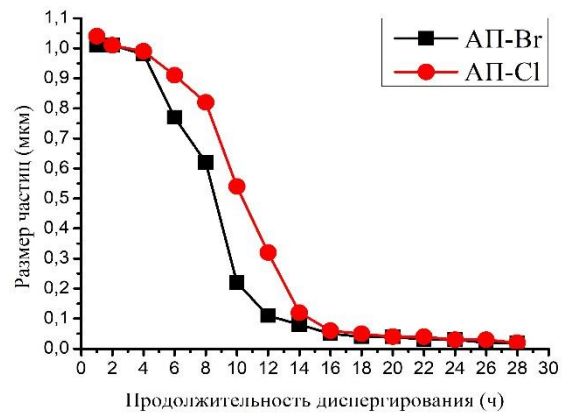


Рисунок 4 – Изменение размера частиц добавок в ПОД пленках в зависимости от времени диспергирования

Наибольшее увеличение зафиксировано для ПОД плёнок, содержащих 2,5 масс.% добавок. С увеличением содержания НМСД до 10,0 масс.% температуры  $T_2$ ,  $T_{50}$  снижаются по сравнению с ПОД плёнками, содержащими 2,5 масс.%, что может быть связано с изменением структуры полимера, при введении большого количества наночастиц, приводящим к снижению термостабильности (табл. 3).

Таблица 3 – Значения характерных точек кривых ТГА и ДТА в воздушной среде для ПОД плёнок, модифицированных НМСД и исходной ПОД плёнки

| Образец           | Значения характерных точек / потеря массы образцов % |            |            |             | $T_{\max}$ экзоэффектов / потеря массы образцов % |            |            |
|-------------------|------------------------------------------------------|------------|------------|-------------|---------------------------------------------------|------------|------------|
|                   | $T_1^*$                                              | $T_2^*$    | $T_{50}^*$ | $T_k^*$     | 1                                                 | 2          | 3          |
| ПОД               | 120 / 5,0                                            | 440 / 12,0 | 532 / 50,0 | 712 / 100,0 | 505 / 38,0                                        | 545 / 56,5 | -          |
| ПОД+АП-У (2,5%)   | 159 / 8,5                                            | 485 / 15,5 | 585 / 50,0 | 860 / 95,0  | 533 / 33,0                                        | 550 / 44,0 | 604 / 57,0 |
| ПОД+АП-У (7,5%)   | 135 / 6,0                                            | 470 / 12,7 | 574 / 50,0 | 840 / 90,0  | 528 / 30,0                                        | 550 / 46,0 | 590 / 60,0 |
| ПОД+АП-У (10,0%)  | 120 / 4,0                                            | 450 / 11,5 | 550 / 50,0 | 710 / 96,5  | 500 / 26,0                                        | 540 / 47,5 | 580 / 61,5 |
| ПОД+АП-Br (2,5%)  | 122 / 6,0                                            | 480 / 14,0 | 590 / 50,0 | 860 / 75,0  | 500 / 19,0                                        | 570 / 47,0 | -          |
| ПОД+АП-Br (7,5%)  | 138 / 5,3                                            | 468 / 13,0 | 582 / 50,0 | 840 / 74,0  | 510 / 22,0                                        | 580 / 48,0 | -          |
| ПОД+АП-Br (10,0%) | - / -                                                | 460 / 2,8  | 560 / 50,0 | 790 / 67,0  | 524 / 28,0                                        | 584 / 60,0 | -          |
| ПОД+АП-Cl (2,5%)  | 162 / 9,5                                            | 485 / 16,0 | 584 / 50,0 | 820 / 98,0  | 525 / 33,0                                        | 640 / 65,0 | -          |
| ПОД+АП-Cl (7,5%)  | 150 / 7,6                                            | 484 / 14,5 | 583 / 50,0 | 800 / 80,6  | 520 / 30,0                                        | 600 / 52,0 | -          |
| ПОД+АП-Cl (10,0%) | 148 / 5,4                                            | 489 / 16,5 | 580 / 50,0 | 755 / 75,0  | 519 / 31,0                                        | 595 / 53,0 | -          |

\* $T_1$  – температура первого этапа терморазложения,  $T_2$  – температура начала резкой потери массы,  $T_{50}$  – температура, при которой образец теряет 50% массы,  $T_k$  – конечная температура термодеструкции.

Сравнение экзоэффектов (табл. 3) для исходных и модифицированных пленок ПОД подтверждает факт повышения термостойкости ПОД плёнок после введения в структуру полимера НМСД.

Таблица 4 – КИ исходных ПОД плёнок и ПОД плёнок, модифицированных НМСД

| Образец    | Содержание НМСД в полимерной пленке, масс.% | Значение КИ, об.% (среднее значение) |
|------------|---------------------------------------------|--------------------------------------|
| ПОД        | —                                           | 20,0                                 |
| ПОД+АП-Cl  | 1,0 / 2,5 / 7,5 / 10,0                      | 21,0 / 24,0 / 24,8 / 23,8            |
| ПОД+АП-Br  | 1,0 / 2,5 / 7,5 / 10,0                      | 21,4 / 24,5 / 26,1 / 25,8            |
| ПОД+АП-dBr | 1,0 / 2,5 / 7,5 / 10,0                      | 22,3 / 23,7 / 24,6 / 23,8            |
| ПОД+АП-У   | 1,0 / 2,5 / 7,5 / 10,0                      | 21,6 / 23,6 / 25,4 / 24,2            |

Используемые НМСД приводят к повышению КИ ПОД плёнок. Незначительное увеличение КИ до 21,0-22,3 об.% зафиксировано для модифицированных ПОД плёнок, содержащих 1,0 масс.% НМСД. Для всех плёнок максимальное увеличение КИ наблюдается при содержании НМСД 7,5 масс.%. Наибольшее увеличение КИ до 26,1 об.% наблюдается для плёнок ПОД, модифицированных АП-Br, с содержанием 7,5 масс.%, по сравнению с исходными ПОД плёнками с КИ 20,0 об.%. (табл.4).

В четвертой главе описана предложенная технология получения опытных партий нитей на действующем предприятии. Совместно со специалистами ОАО «СветлогорскХимволокно» разработан экспериментальный модуль формования на одно прядильное место для формования модифицированных ПОД нитей. Технологическая блок-схема представлена на рис. 5.

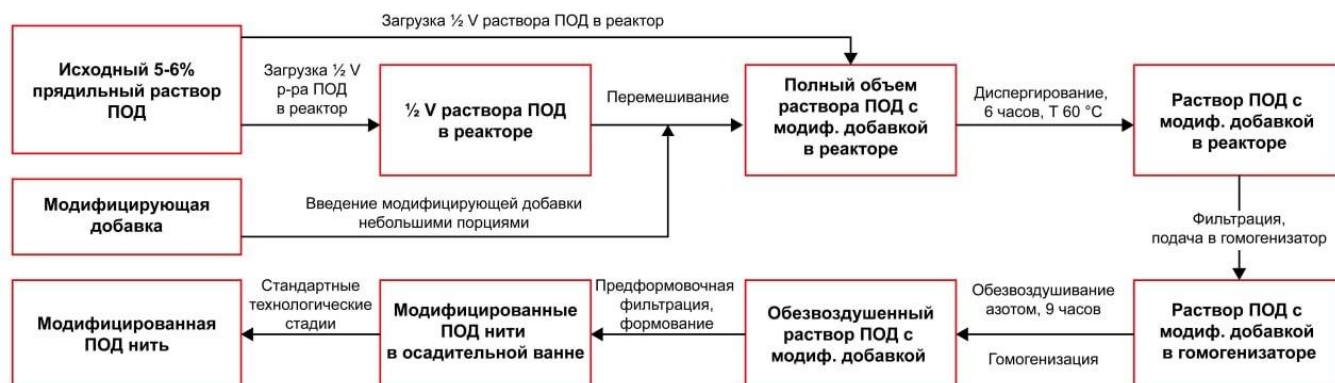


Рисунок 5 – Технологическая блок-схема получения модифицированных ПОД нитей

При формовании ПОД нитей модифицирующие НМСД вводили в прядильный раствор ПОД (в концентрированной серной кислоте) в порошкообразном виде или в виде суспензии после загрузки в реактор экспериментального модуля половины (по массе) прядильного раствора при постоянном перемешивании и последующем введении оставшегося количества прядильного раствора. Далее следует стадия продолжительного диспергирования: 6 ч при  $T\ 60^{\circ}\text{C}$ , а затем прядильный раствор проходит все стандартные для формования ПОД нити стадии, в том числе гомогенизация в течение 9-10 ч.

На экспериментальном модуле формования действующего производства получены партии модифицированных нитей, содержащих различное количество НМСД. Основные показатели модифицированных ПОД нитей представлены в табл.5. На действующем оборудовании растворы с 1,0 масс.% добавки не исследовали из-за незначительного увеличения КИ, выявленного при анализе модифицированных пленок.

Установлено, что введение в полимер добавки в виде раствора (суспензии в серной кислоте) приводит к резкому снижению вязкости, которая выступает за нижние границы вязкости (согласно тех. регл.  $380\ \text{Па}\cdot\text{с}$ ). Это приводит к обрывности нити после фильеры. Поэтому от использования суспензии в серной кислоте для формования волокон отказались.

При введении добавки АП-dBr наблюдали обрывность филаментов. Это может быть связано как с тем, что частицы добавки имеют большие размеры (4500-4700 нм), по сравнению с другими добавками, так и с тем, что АП-dBr не растворяется в серной кислоте. Добавки АП-Br, АП-Cl и АП-У не приводили к обрывности. Вязкость раствора при введении галогенсодержащих добавок падает, снижение вязкости зависит от содержания добавки, как и было показано в разделе 3, при этом концентрация полимера не меняется. Данный факт позволит формировать из более концентрированных прядильных растворов, что технологически и экономически более выгодно. Вязкость раствора ПОД при введении АП-У уменьшается и концентрация полезного вещества в прядильном растворе не меняется.

Прочностные характеристики экспериментальных образцов при использовании галогенсодержащих добавок увеличиваются до 40,1 сН/текс для АП-Cl (2,5 масс.%) и 40,8 сН/текс для АП-Br (2,5 масс.%), что выше, чем у исходных ПОД нитей (36,5 сН/текс). Увеличение содержания добавки в ПОД до 10,0 масс.% приводит к снижению удельной разрывной нагрузки, но остается на уровне исходной нити. Введение АП-У обеспечивает прочностные характеристики в пределах 35,4-36,7 сН/текс на уровне исходной ПОД нити.

Разрывное удлинение модифицированных ПОД нитей лежит в пределах, допустимых в техническом регламенте.

Термостойкость модифицированных нитей ПОД значительно выше, чем у исходных нитей и составляет 78,0% и 67,0% для нитей с добавками АП-Br и АП-Cl соответственно при содержании добавки 7,5 масс.%, а для АП-У термостойкость нитей 84,1 % при

содержании АП-У 7,5 масс.%. Термостойкость нитей, модифицированных НМСД, снижается с увеличением содержания добавки до 10 масс.%, но остается выше, чем у исходных ПОД нитей.

Таблица 5 – Основные показатели модифицированных ПОД нитей, полученных на экспериментальном модуле формования на действующем производстве\*

| Образец                | Полимер с реактора                            |                      | Физико-механические показатели нитей     |                   |                                      |                   |          |
|------------------------|-----------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------|----------|
|                        | Динамич. вязкость исх. ПОД / модиф. ПОД, Па·с | Конц. пол-ра, масс.% | Фактич. линейная плотность нити **, Текс | Разрыв. удлин., % | Удельная разрывная нагрузка, сН/Текс | Термостойкость, % | КИ, об.% |
| Исх. ПОД без НМСД      | 477                                           | 5,1                  | 144,1                                    | 16,0              | 36,5                                 | 53,0              | 22,1     |
| 2,5 % АП-Вг, суспензия | 477 / 261                                     | 4,9                  | 139,2 <i>обрыв</i>                       | 22,9              | 20,1                                 | 61,0              | 27,3     |
| 5,0% АП-Вг, суспензия  | 480 / 178                                     | 4,9                  | 142,6 <i>обрыв</i>                       | 20,9              | 18,9                                 | 77,6              | 26,2     |
| 10,0% АП-Вг, суспензия | 477 / 84                                      | 5,3                  | 146,3 <i>обрыв</i>                       | 15,1              | 16,6                                 | 83,0              | 28,1     |
| 2,5% АП-У, суспензия   | 490 / 340                                     | 4,9                  | 63,9 <i>обрыв</i>                        | 9,4               | 36,2                                 | 53,0              | 29,0     |
| 2,5% АП-СІ, порошок    | 547 / 502                                     | 5,3                  | 113,3                                    | 11,0              | 40,1                                 | 65,0              | 26,2     |
| 7,5% АП-СІ, порошок    | 480 / 461                                     | 5,4                  | 129,5                                    | 13,1              | 38,6                                 | 67,0              | 28,0     |
| 10,0% АП-СІ, порошок   | 520 / 413                                     | 5,5                  | 130,4                                    | 10,3              | 34,4                                 | 59,5              | 26,8     |
| 2,5% АП-Вг, порошок    | 515 / 466                                     | 5,1                  | 115,8                                    | 12,2              | 40,8                                 | 67,4              | 29,1     |
| 7,5% АП-Вг, порошок    | 542 / 518                                     | 5,1                  | 120,2                                    | 13,1              | 38,8                                 | 78,0              | 34,1     |
| 10,0% АП-Вг, порошок   | 502 / 386                                     | 5,2                  | 112,7                                    | 11,2              | 35,1                                 | 58,0              | 32,0     |
| 4,6 % АП-dВг, порошок  | 541 / 511                                     | 5,4                  | 126,6 <i>обрыв</i>                       | 10,9              | 37,6                                 | 70,0              | 29,5     |
| 2,5% АП-У, порошок     | 526 / 379                                     | 5,1                  | 146,3                                    | 16,1              | 35,4                                 | 68,0              | 28,2     |
| 7,5% АП-У, порошок     | 530 / 398                                     | 5,3                  | 108,8                                    | 13,7              | 36,7                                 | 84,1              | 30,1     |
| 10,0% АП-У, порошок    | 520 / 427                                     | 5,0                  | 147,7                                    | 18,2              | 35,4                                 | 69,0              | 28,3     |

\*- Коэффициент вариации по свойствам 1-3%, \*\*- Допустимое отклонение фактической линейной плотности от номинальной – 12% (тех. регламент ОАО «СветлогорскХимволокно»)

Модифицирующие добавки обеспечивают увеличение КИ в пределах 26,2-34,1 об.%, что значительно превышает этот показатель для нитей без добавок (22,1 об.%), при этом максимальное значение КИ наблюдается для нитей, содержащих 7,5 масс.% НМСД. Увеличение КИ и термостойкости позволяет считать выбранные наноразмерные добавки антипиренами и отнести полученные модифицированные материалы к трудногорючим.

Для подтверждения повышения термостабильности был проведен ТГА и построены зависимости скорости потери массы от температуры модифицированных АП-Вг, АП-СІ и АП-У ПОД нитей, в сравнении с исходными ПОД нитями (табл. 6). Исследования проводили в инертной (рис.6, рис.7) и кислородсодержащей средах (рис.8, рис.9), для сравнения термической устойчивости материалов в присутствии и отсутствии кислорода.

Сравнение результатов ТГА и в аргоне, и кислородсодержащей среде дает полную картину термического поведения материала, включая его стабильность в инертной атмосфере и реакционную способность в присутствии окислителя – кислорода.

Температура начала термодеструкции, при которой образцы теряют 2,5 – 5,4 % массы, что связано с удалением связанной влаги и веществ, входящих в состав замасливателей, (точка Т1, табл.6) для исходных и модифицированных ПОД нитей и в воздушной среде (О2), и в инертной среде (Ar) лежит в интервале 130-160 °С.

На второй стадии термодеструкции в интервале температур 452-514 °С (точка Т2, табл. 6) образцы теряют от 9,8 до 16,5% массы. Введение добавок в ПОД нити увеличивает их термостабильность, что отражается в частности, на увеличении температур Т2. Для исходных ПОД нитей Т2 - 460 °С (Ar), 452° С (О2), а для нитей с АП-У – 503 °С (Ar), 480 °С (О2), с АП-СІ – 514 °С (Ar), 502 °С (О2) и с АП-Вг – 510 °С (Ar), 494 °С (О2).

Третья стадия в интервале температур 550-674 °С характеризуется резким падением массы (до 50 %). Вероятно, в этом температурном диапазоне начинается интенсивное разрушение связей =N–N= и –N=C–, что приводит к деструкции макроцепей, с образованием летучих продуктов. ТГА образцов в инертной среде показывает большую термическую стабильность. Инертный газ предотвращает любые реакции окисления; образец нагревается

и может только разлагаться термически или испаряться. ТГА образцов в воздушной среде демонстрирует проходящие процессы окисления. Кислород активно реагирует с образцом, вызывая окислительную деструкцию и горение. ПОД нити, модифицированные АП-Br, АП-Cl и АП-У, являются более термостойкими, по сравнению с исходными ПОД нитями. Так исходная ПОД нить теряет 50% массы при 580 °C (Ar) / 550 °C (O<sub>2</sub>), для модифицированных нитей потеря 50% массы зафиксирована при 650 °C (Ar) / 590 °C (O<sub>2</sub>) для нити с АП-У, при 667 °C (Ar) / 615 °C (O<sub>2</sub>) для нити с АП-Cl, при 674 °C (Ar) / 602 °C (O<sub>2</sub>) для нити с АП-Br. Таким образом НМСД оказывает термостабилизирующее действие на ПОД, увеличивая его формоустойчивость и температуру начала термодеструкции.

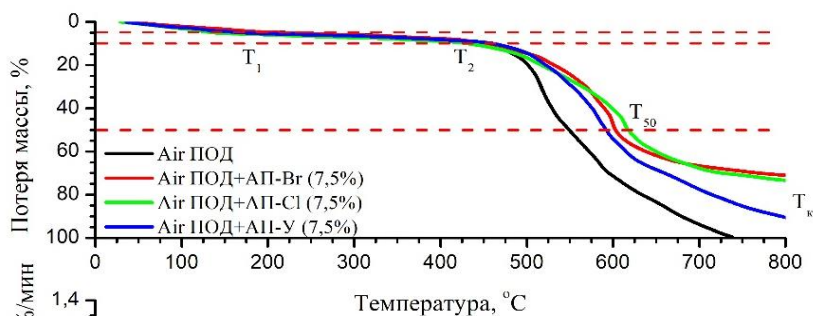


Рисунок 6 – ТГА исходной и модифицированных ПОД нитей в воздушной среде

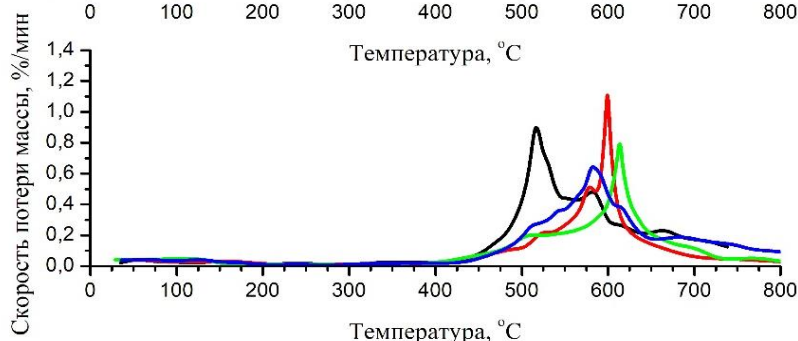


Рисунок 7 – Зависимость скорости потери массы от температуры для исходной и модифицированных ПОД нитей в воздушной среде

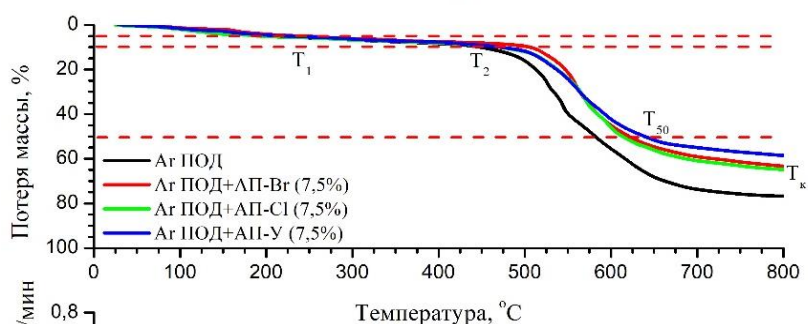


Рисунок 8 – ТГА исходной и модифицированных ПОД нитей в инертной среде

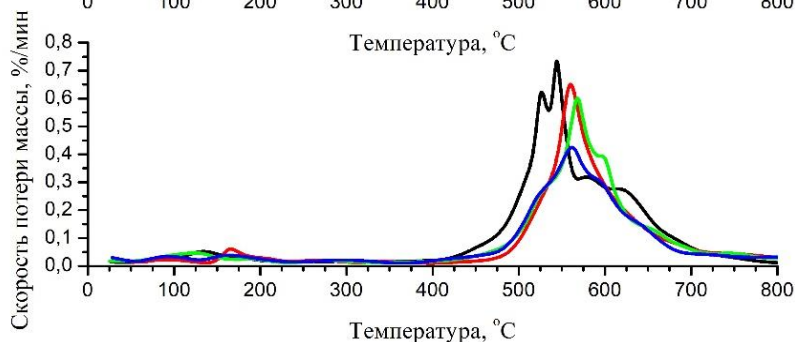


Рисунок 9 – Зависимость скорости потери массы от температуры для исходной и модифицированных ПОД нитей в инертной среде

На четвёртой стадии в диапазоне температур 740 - 896 °C (точка T<sub>к</sub>) потеря массы несколько замедляется. Вероятно, в этом диапазоне происходит формирование термостабильных сшитых структур, которое в поверхностном слое проходит быстрее и полнее, обеспечивая образование «защитной» оболочки, мешающей удалению из объёма волокна летучих продуктов деструкции. Данная оболочка позволяет сохранить внутреннюю структуру, которая впоследствии «перерождается» из полиоксадиазольной в углеродную.

Критические точки ТГА (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>50</sub> и T<sub>к</sub>) для нитей лежат в более высокой области температур, чем для плёнок, что связано со структуризацией в процессе формирования волокна.

Таблица 6 – Температурные характеристики исходных и модифицированных ПОД нитей, содержащих 7,5 масс.% НМСД

| Образец                             | T <sub>1</sub> /потеря массы, % | T <sub>2</sub> / потеря массы, % | T <sub>50</sub> / потеря массы,% | T <sub>к</sub> / потеря массы,% |
|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| ПОД нити - в инертной среде         | 144 / 2,5                       | 460 / 10,5                       | 580 / 50,0                       | 840 / 77,0                      |
| ПОД нити - в воздушной среде        | 130 / 3,0                       | 452 / 10,0                       | 550 / 50,0                       | 740 / 100,0                     |
| ПОД нити с АП-Br - в инертной среде | 153 / 2,2                       | 510 / 9,8                        | 674 / 50,0                       | 886 / 65,3                      |
| ПОД нити с АП-Br - воздушной среде  | 160 / 4,2                       | 494 / 10,8                       | 602 / 50,0                       | 874 / 73,0                      |
| ПОД нити с АП-Cl - в инертной среде | 150 / 4,4                       | 514 / 13,5                       | 667 / 50,0                       | 896 / 67,0                      |
| ПОД нити с АП-Cl - воздушной среде  | 148 / 5,4                       | 502 / 16,5                       | 615 / 50,0                       | 894 / 75,0                      |
| ПОД нити с АП-У - в инертной среде  | 148 / 3,0                       | 503 / 12,3                       | 650 / 50,0                       | 890 / 60,5                      |
| ПОД нити с АП-У - воздушной среде   | 140 / 4,0                       | 480 / 11,5                       | 590 / 50,0                       | 880 / 96,5                      |

\*T<sub>1</sub> – температура первого этапа терморазложения, T<sub>2</sub> – температура начала резкой потери массы, T<sub>50</sub> – температура, при которой образец теряет 50% массы, T<sub>к</sub> – конечная температура термодеструкции.

Увеличение термостабильности модифицированных ПОД нитей подтверждается и анализом кривых скорости потери массы в процессе термодеструкции (рис. 7 и рис. 9). В инертной среде для исходной нити при 540 °С фиксируется максимальная скорость потери массы - 0,73 %/мин, в воздушной среде максимальная скорость потери массы 0,92%/мин при 520 °С. Для образцов, модифицированных ФЦ максимальные скорости потери массы наблюдаются в более узком диапазоне и при более высоких температурах. Так для ПОД с АП-Br в среде кислорода пиковое максимальное значение скорости потери массы 1,10 %/мин фиксируется при 590 °С, в инертной среде – 0,64 %/мин при 560 °С. Для ПОД с АП-Cl в среде кислорода максимальная скорость потери массы 0,80 %/мин при 620 °С и 0,60 %/мин при 570 °С в инертной среде. ПОД нить с АП-У интенсивно теряет массу и в воздушной, и в инертной среде в широком интервале температур 525-630 °С, при этом скорости потери массы невелики: 0,30-0,64 %/мин и 0,25-0,41 %/мин соответственно.

**В пятой главе** описан механизм образования наночастиц АП-Br и АП-Cl в объеме волокна в процессе формования ПОД нитей. Находящиеся в растворе ПОД добавки АП-Br и АП-Cl преимущественно ассоциированы с молекулами ПОД за счет стэкинг взаимодействия и не диффундируют в раствор серной кислоты. После вымывания серной кислоты в осадительной ванне АП-Br и АП-Cl остаются в полимере. Их концентрация в полимере нарастает и происходит агрегация частиц от молекул к нано- и микрочастицам (рис.10). НМСД выполняют роль «смазки» (межпачечного пластификатора) и приводят к снижению вязкости свежеприготовленных ПОД растворов за счет снижения межмолекулярного трения.

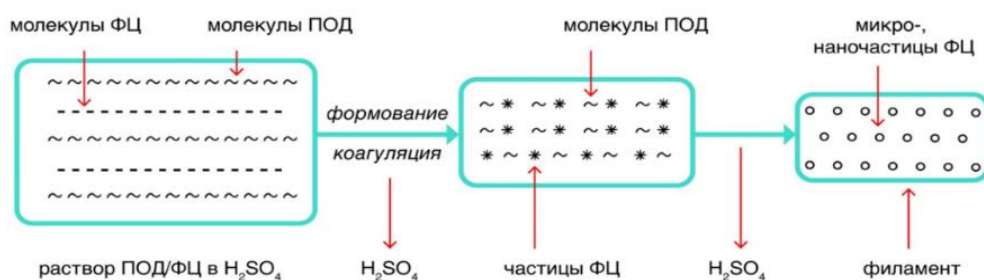
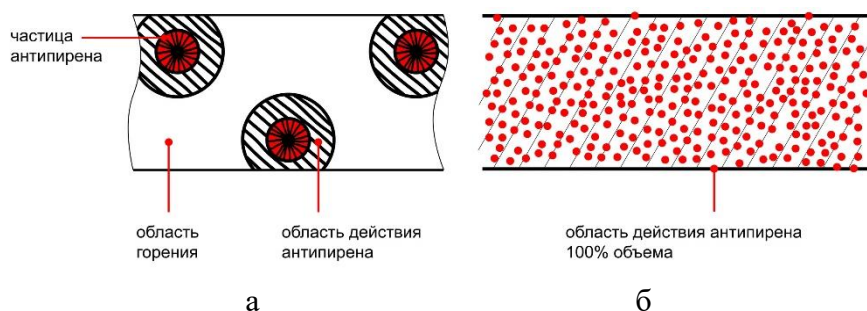


Рисунок 10 – Схема, демонстрирующая образование частиц добавок ФЦ в объеме филаментов в процессе формования ПОД нитей

Для выдержанных растворов происходит постепенное усиление взаимодействия наночастиц с полимерными цепями, которое может привести к образованию более жесткой структуры и росту вязкости при невысоких концентрациях добавки (1,0-7,5 масс.%). При содержании АП-Cl, АП-Br и АП-dBr 10 масс.% снижение вязкости сохраняется без последующего роста вследствие агломерации частиц, уменьшающей площадь поверхности и ослабляющей взаимодействие с полимерными цепями. Введение АП-У в количестве 1,0 - 10,0 масс.% приводит к снижению вязкости свежесформованных и выдержанных 24 часа растворов ПОД. Частицы АП-У, обладая адсорбционной способностью взаимодействуют с

полимерными цепями, препятствуя их скручиванию, переплетению и образованию ассоциатов, повышающих вязкость.

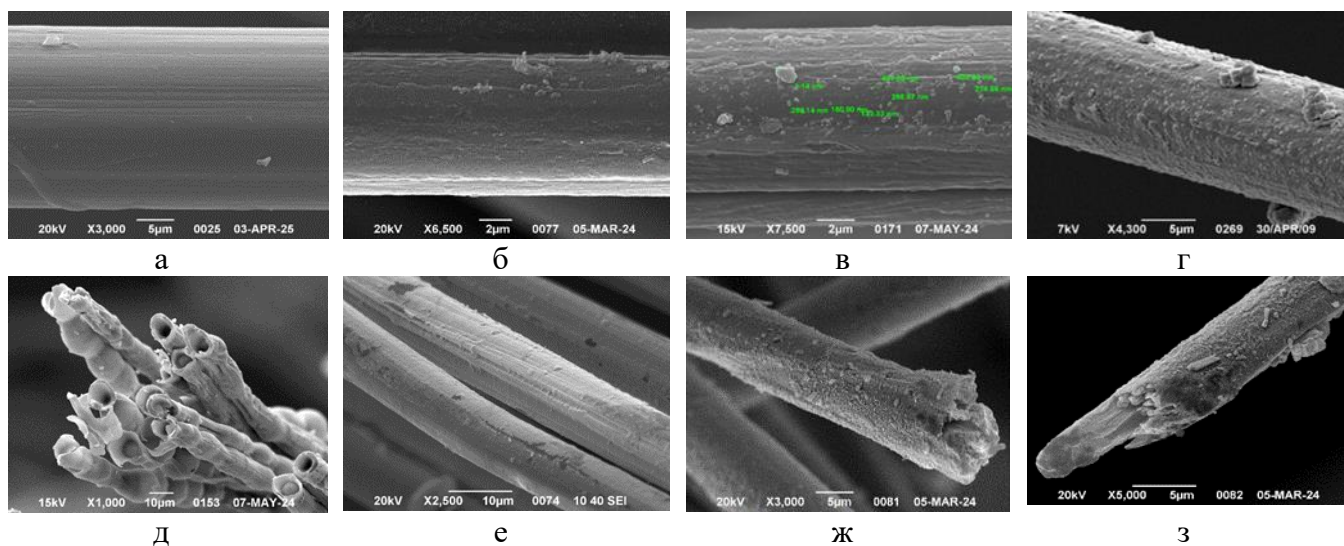
Сформулирован принцип огнезащитного действия частиц НМСД, основанный на их равномерном распределении в объёме и на поверхности филаментов (рис.11), сочетающий газофазное ингибирование за счёт образования радикалов ( $\text{Br}\cdot$ ,  $\text{Cl}\cdot$ ), тепловую диссипацию на введенных частицах и барьерные свойства мелкопористой пены, а для ПОД с АП-У за счет образования низкотеплопроводной углеродной структуры.



а – частицы микроразмера,  
б – частицы наноразмера  
Рисунок 11 – Схематическое изображение распределения частиц НМСД в объёме и на поверхности филаментов

Предложенный механизм огнезащитного действия подтвержден экспериментально при воздействии открытого пламени на ПОД нити (рис. 12) и методом ЭДРС (табл.7).

Исходные ПОД волокна после воздействия открытого пламени (рис.12д) демонстрируют термическую деструкцию, наблюдается усадка вдоль и поперек оси волокон, из-за чего они приобретают «бобовидную» структуру. Это может происходить из-за ослабления межмолекулярных связей и приобретения макромолекулами изогнутой формы. Наблюдается выгорание центральной части волокна с сохранением внешнего частично карбонизованного скелета.



а, д – ПОД исходный, б, е – ПОД+АП-У, в, ж – ПОД+АП-Br, г, з – ПОД+АП-Cl

Рисунок 12 – Морфология поверхности исходных и модифицированных НМСД ПОД волокон до (а, б, в, г) и после (д, е, ж, з) воздействия открытого пламени

ПОД волокна с добавкой АП-У после воздействия пламени демонстрируют отсутствие усадки (рис.12е). Заметны следы незначительного повреждения структуры волокон, что может быть связано с уносом частиц АП-У. Имеет место термоокислительная деструкция - процесс разрушения макромолекул полимеров при одновременном воздействии повышенных температур и кислорода (ТУ содержит от 0,1 до 7,0% атомов кислорода).

ПОД волокна, модифицированные АП-Br (рис. 12ж) и АП-Cl (рис. 12з), после кратковременного воздействия открытого пламени имеют ровную поверхность, усадки не наблюдается. Центральная часть волокна осталась неповрежденной, что подтверждает

механизм огнезащиты за счёт распределения наночастиц добавки в структуре волокна. На поверхности волокон заметен ровный слой частиц НМСД или коксовый защитный слой.

Данные представленные в табл. 7 для исходного ПОД волокна свидетельствует о процессе деструкции полимера после воздействия пламени. Наблюдается выгорание структуры волокна, о чем свидетельствует существенное уменьшение количества атомов С с 64,5 масс.% до 36,8 масс.%. Приведенное выше (рис. 12д) изображение поверхности волокна после воздействия пламени подтверждают данные выводы.

Таблица 7 – Содержание основных элементов в исходных и модифицированных ПОД нитях до и после воздействия пламени по методу ЭДРС

| Образец                        | Содержание основных элементов в нитях, масс.% |            |           |          |         | НМСД в растворе ПОД, масс.% |
|--------------------------------|-----------------------------------------------|------------|-----------|----------|---------|-----------------------------|
|                                | С                                             | О          | Сu        | Br       | Cl      |                             |
| ПОД исх. до / после пламени    | 64,5 / 36,8                                   | 9,8 / 6,2  | -         | -        | -       | -                           |
| ПОД + АП-Br до / после пламени | 52,7 / 68,6                                   | 8,7 / 10,4 | 9,4 / 2,6 | 10,5 / - | -       | 10,0                        |
| ПОД + АП-Cl до / после пламени | 53,8 / 62,4                                   | 8,2 / 10,1 | 7,6 / 3,7 | -        | 4,8 / - | 5,0 - 7,5                   |
| ПОД + АП-У до / после пламени  | 69,1 / 73,9                                   | 8,1 / 11,3 | -         | -        | -       | 5,0 - 7,5                   |

Отсутствие элементов Br и Cl после воздействия пламени в образцах, содержащих АП-Br и АП-Cl подтверждает предложенный механизм огнезащитного действия. Другой механизм замедления горения наблюдается для ПОД нитей с АП-У. До воздействия пламени ПОД нити содержат 69,1 масс.% атомов С, после воздействия пламени содержание атомов С в структуре волокна нарастает до 73,4 масс.%. Происходит процесс частичной карбонизации с перерождением полиоксадиазольной структуры в углеродную.

ПОД нити модифицированные АП-Br и АП-Cl показали устойчивость к открытому пламени более 15 секунд и нулевое остаточное тление, что позволяет рекомендовать их для изготовления тканей для боевой одежды пожарного 1 и 2 класса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проделанной работы и полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. На основе анализа полученных данных по изучению свойств различных НМСД в качестве модифицирующих добавок для ПОД волокон повышенной огнестойкости предложены декабромдифенилоксид, бром- и хлорсодержащие ФЦ меди и ТУ, как отвечающие всем требованиям, предъявляемым к добавкам для прядильного раствора ПОД;
2. Исследованы реологические характеристики растворов ПОД полимера, наполненных НМСД бром- и хлорсодержащего ФЦ меди и ТУ. Отработан способ и получены ПОД плёнок, модельных объектов по отношению к волокнам, изучены их свойства и выявлено:
  - НМСД способствуют стабилизации растворов ПОД в среде без доступа воздуха, т.е. в условиях формирования волокон;
  - установлен немонотонный характер зависимости вязкости прядильных растворов ПОД от содержания в них бром-, хлорсодержащих фталоцианинов меди с минимумом при концентрации ФЦ 7,5 масс.%, а для прядильных растворов ПОД, содержащих технический углерод, монотонное снижение вязкости без последующего роста;
  - диспергирование НМСД в прядильных растворах ПОД в течение 15-16 ч способствует увеличению в них доли наноразмерных частиц добавок.
3. Бром- и хлорсодержащие ФЦ и ТУ способствуют увеличению термостабильности ПОД плёнок, так как их введение в структуру ПОД плёнок обеспечивает увеличение температуры начала резкой потери массы ( $T_2$ ) и температуры потери образцом 50% массы ( $T_{50}$ ). Сравнение экзоэффектов исходной и модифицированных пленок ПОД подтверждает факт повышения термостойкости ПОД плёнок после введения в структуру полимера НМСД галогенсодержащих ФЦ и ТУ.
4. Предложена и реализована композитная технология получения ПОД нитей, модифицированных НМСД бром- и хлорсодержащего ФЦ меди и ТУ, обеспечившая повышение КИ при сохранении термофизических свойств: НМСД необходимо вводить в

ПОД раствор в порошкообразном виде после загрузки половины (по массе) прядильного раствора при постоянном перемешивании и последующем введении оставшегося количества прядильного раствора. После окончания загрузки НМСД начинается стадия диспергирования (6 ч при 60 °С), а затем стандартные для формования ПОД волокон стадии.

5. В результате оценки свойств модифицированных ПОД нитей было выявлено:

- НМСД АП-Br, АП-Cl, АП-У обеспечивают увеличение КИ в пределах 26,2-34,1 об.%, что значительно выше чем для нитей без добавок (22,1 об.%), при этом максимальное значение КИ наблюдается при содержании НМСД 7,5 масс.%;
- термостойкость модифицированных нитей ПОД значительно выше, чем у исходных, и составляет 78,0% и 67,0% для нитей с добавками АП-Br и АП-Cl соответственно при содержании добавки 7,5 масс.%. Для ПОД нитей с АП-У термостойкость составляет 84,1 % при содержании АП-У 7,5 масс.%. Термостойкость нитей, содержащих галогенсодержащие добавки снижается с увеличением содержания добавки до 10 масс.%, но остается выше, чем у исходных ПОД нитей (53,0%);
- прочностные характеристики ПОД нитей при использовании галогенсодержащих добавок увеличиваются до 40,1 сН/текс для АП-Cl (2,5 масс.%) и 40,8 сН/текс для АП-Br (2,5 масс.%), что выше, чем у исходных ПОД нитей (36,5 сН/текс), однако увеличение содержания добавки в ПОД до 10,0 масс.% приводит к снижению удельной разрывной нагрузки. Введение АП-У обеспечивает прочностные характеристики в пределах 35,4-36,7 сН/текс, на уровне исходных ПОД нитей; разрывное удлинение модифицированных ПОД нитей находится на уровне исходных (в пределах, указанных в тех. регламенте);

Достижение высокого кислородного индекса при сохранении термофизических свойств ПОД нитей, обеспеченных использованием бром-, хлорсодержащих фталоцианинов и технического углерода позволяет считать выбранные НМСД антипиренами.

- снижение вязкости прядильных растворов в зависимости от содержания НМСД при сохранении концентрации полимера (полезного вещества), что позволяет формировать ПОД волокна из более концентрированных растворов;
- НМСД АП-dBr не прошла промышленные испытания в качестве модифицирующей добавки для ПОД нитей.

6. Установлен механизм образования наночастиц добавок АП-Br, АП-Cl в объеме волокна и взаимодействия наночастиц добавок с макромолекулами ПОД полимера в процессе формования волокна, показывающем, что наночастицы добавок бром-, хлорсодержащих фталоцианинов меди, встраиваясь между цепями макромолекул ПОД, выполняют роль подобно «смазки» (межпачечная пластификация), приводящей к снижению вязкости раствора ПОД. Наночастицы АП-У, встраиваясь между цепями ПОД молекул, выполняют роль «твердой смазки», что приводит к снижению вязкости прядильного раствора.

7. Предложен механизм огнезащитного действия АП-Br, АП-Cl для ПОД волокон, сочетающий газофазное ингибирование за счет выделяющихся атомов Br и Cl, тепловую диссипацию на введенных частицах и барьерные свойства мелкопористой пены, а для ПОД с АП-У за счет образования низкотеплопроводной углеродной структуры. Предложенный механизм огнезащитного действия подтвержден экспериментально.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Статьи в изданиях, входящих в международные базы данных Scopus и Web of Science**

1. Polyoxadiazole fibers modified by nano-additives / O.I. Gladunova, V. A. Lysenko, A.A. Lysenko, O.V. Astashkina // Russian journal of general chemistry. – 2013. – Vol.83. – issue 1. – P. 164-168.

**Статьи в журналах из «Перечня ВАК...»**

2. Гладунова О.И. Полиоксадиазольные волокна, окрашенные в массу / О.И. Гладунова, Е.П. Ширшова, В.Н. Докучаев, А.А. Лысенко // Дизайн. Материалы. Технология. – 2012. – №5 (25). – С. 151-156.

3. Гладунова О.И. Модификация полиоксадиазольных (ПОД) волокон микро- и нанодобавками с целью придания им повышенной термостабильности / О.И. Гладунова,

О.В. Асташкина, А.А. Лысенко // Промышленные процессы и технологии. – 2022. – Т. 2. – № 5. – С. 44-53.

4. Гладунова О.И. Влияние модифицирующих микро- и наночастиц на стабильность прядильных растворов ПОД / О.И. Гладунова, О.В. Асташкина, Д.А. Петрова // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2025. – № 2. – С. 72-76.

5. Гладунова О.И. Механизм повышения огнестойкости полиоксадиаэольных волокон, модифицированных галогенсодержащими нано- и микроструктурными добавками / О.И. Гладунова, О.В. Асташкина, // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2025. – №6. – С. 113-116.

6. Гладунова О.И. Об определении кислородного индекса волокон и нитей / О.И. Гладунова, О.В. Асташкина, А.А. Лысенко, Н.В. Дианкина // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. – 2018. – № 3. – С. 47-50.

7. Гладунова О.И. Разработка технологии получения огнестойких полиоксадиаэольных (ПОД) волокон, модифицированных микро- и нанодобавками / О.И. Гладунова, А.А. Лысенко, О.В. Асташкина, Н.В. Дианкина // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. – 2018. – № 4. – С. 61-66.

#### **Статьи в журналах, индексированных РИНЦ**

8. Гладунова О.И. Как нанодобавки повышают огнестойкость технических волокон // Композитный мир. – 2023. – №4 (105). – С. 18-72.

#### **Материалы в сборниках конференций**

9. Гладунова, О.И. Полиоксадиаэольные волокна, модифицированные нанодобавками / О.И. Гладунова, А.А. Лысенко, В.А. Лысенко, О.В. Асташкина // Сборник трудов междун. науч.-практич. конф. и школы молодых ученых «Нано-, био-, информационные технологии в текстильной и легкой промышленности». – Иваново: изд-во «Иваново», 2011. – С. 23.

10. Гладунова, О. И. Окрашивание полиоксадиаэольных (ПОД) волокон в массе / О. И. Гладунова, О. В. Асташкина, А. А. Лысенко // Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах: Тезисы докладов III Междун. науч. конф., Санкт-Петербург, 21–23 ноября 2022 года. – СПбГУПТД, 2022. – С. 80-81.

11. Гладунова О.И. О возможности повышения огнестойкости полиоксадиаэольных текстильных материалов / О.И. Гладунова, А.А. Лысенко, О.В. Асташкина // Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах: тез. докл. 4-ой междун. науч. конф. / Санкт-Петербург: ФГБОУ ВО «СПбГУПТД», 2023. – С. 78-79.

12. Гладунова, О. И. Влияние модифицирующих добавок в структуре полиоксадиаэольных (ПОД) волокон на карбонизацию и выход углеродного остатка / О. И. Гладунова // Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы: Материалы XV всерос. научн. и студенч. конф. с междун. участием им. проф. А.А. Лысенко, Санкт-Петербург, 14–16 мая 2025 года. – Санкт-Петербург: СПбГУПТД, 2025. – С. 27-29.

#### **Патент**

13. Пат. 2712691С1 РФ, D01F; D01F; C08K; C08K. Полимерная композиция и способ получения прядильного раствора на основе полимерной композиции / А.А. Лысенко, О.В. Асташкина, О.И. Гладунова, В.В. Марценюк; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» – 2019121310; заявл. 04.07.2019; опубл. 30.01.2020, Бюл. № 4.