

Попова Марина Николаевна – e-mail: popovavologda@yandex.ru; тел.: 89671455262; кафедра полимерных строительных материалов и прикладной химии; д.х.н.; профессор.

Соловьева Екатерина Вячеславовна – ФГБОУ ВПО «Вологодский государственный технический университет»; e-mail: evsvologda@mail.ru; 160035, г. Вологда, Ленина, 15; тел.: 89115349289; к.т.н.; доцент.

Пелевин Юрий Анатольевич – студент инженерно-строительного факультета.

Khalturinsky Nikolay Aleksandrovich – Institute for chemical physics Institute. N.N. Semenova RAS; e-mail: khalturinsky2010@yandex.ru; 4, Kosy'gina street, Moscow, 119991, Russia; dr. of chem. sc.; professor.

Golovanov Andrey Vladimirovich – Federal State Educational Institution «Moscow state construction University»; e-mail: fakultetst@mail.ru; 26, Yaroslavl highway, Moscow, 129337, Russia; phone: +749528749143101; the department of polymer construction materials and applied chemistry; cand. of eng. sc.

Popova Marina Nikolaevna – e-mail: popovavologda@yandex.ru; phone: +79671455262; the department of polymer construction materials and applied chemistry; dr. of chem. sc.; professor.

Solovieva Ekaterina Vyacheslavovna – Federal State Educational Institution «Vologda state technical University»; e-mail: evsvologda@mail.ru; 15, Lenin, Vologda, 160035, Russia; phone: +79115349289; cand. of eng. sc.; associate professor.

Pelevin Yuri Anatolievich – student of civil Engineering faculty.

УДК 678.6

Г.Д. Бахтина, А.Б. Кочнов, И.А. Новаков

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ ПН-1 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ С ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ*

Представлены результаты модификации ненасыщенного полиэфира марки ПН-1 сополимеризацией с фосфорхлорсодержащим диметакрилатом в присутствии окислительно-восстановительных иницирующих систем. Приведены свойства сополимеров. Установлено, что синтезированные сополимеры обладают свойствами на уровне отвержденного немодифицированного полиэфира, пониженной горючестью и могут быть рекомендованы в качестве связующих при получении огнеустойчивых композиционных материалов, в частности, стеклопластиков.

Ненасыщенный полиэфир; фосфорхлорсодержащий диметакрилат; модификация; сополимеризация; окислительно-восстановительные иницирующие системы; свойства сополимеров; пониженная горючесть.

G.D. Bakhtina, A.B. Kochnov, I.A. Novakov

MODIFICATION OF POLYESTER RESIN PN-1 FOR PREPARE A BINDER WITH LOWER BURNING QUALITY

The results of the unsaturated polyester resin modification by a radical copolymerization with phosphorus- and chlorine-containing dimethacrylate in the presence of redox systems are introduced. The properties of copolymers are given. It is established that synthesized copolymers

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.0798.

have properties at the level of cured unmodified polyester, possess low combustibility and can be recommended as binders for producing fire-proof composite materials, particularly fiberglass plastics.

Unsaturated polyester; phosphorus- and chlorine-containing dimethacrylate; modification; copolymerization; redox initiating systems; the properties of copoly-mers; low combustibility.

Смола общего назначения марки ПН-1 применяется в качестве связующего для изготовления различных полимерных композиционных материалов (ПКМ), в основном, стеклопластиков конструкционного назначения. Снижение горючести ПКМ достигается чаще всего введением химически инертных фосфор-, галоид-, азотсодержащих антипиренов, наполнителей, не поддерживающих горение; эндотермических добавок, выделяющих при повышенной температуре воду [1]. Однако введение таких добавок зачастую приводит к ухудшению физико-механических показателей материалов и не способствует длительному сохранению необходимого уровня свойств. Перспективным направлением снижения горючести полимерных материалов на основе ненасыщенных полиэфиров является введение в состав связующих полимеризационноспособных фосфорсодержащих мономеров, из которых практический интерес представляют фосфорсодержащие диметакрилаты [2]. Их использование для модификации полиэфира марки ПН-609-21 М позволило получить огнестойчивые стеклопластики, нашедшие применение в судостроении [3]. В данной работе представлены результаты исследования сополимеризации ненасыщенного полиэфира марки ПН-1 с фосфорхлорсодержащим диметакрилатом ФОМ-II (основной компонент – β -метакрилоил- α -хлорметилэтоксиметилфосфонат), ТУ 2435-349-05763458-2003 [3] для оценки возможности получения ПКМ с пониженной горючестью на основе данного полиэфира.

Установлено, что глубокое отверждение композиции ПН-1 – ФОМ-II в присутствии обычно применяемых окислительно-восстановительных систем: гидропероксид изопропилбензола (гипериз) или пероксид метилэтилкетона (ПМЭК) – нафтенат кобальта (НК-2) может быть достигнуто введением в состав иницирующей системы марганцевоорганического соединения МОК-1. Время желатинизации, являющееся важной технологической характеристикой при изготовлении ПКМ, может быть отрегулировано введением гидрохинона. При введении МОК-1 в количестве 1,5 мас. ч на 100 мас. ч олигомерной смеси время желатинизации составляет 22–25 минут (у немодифицированно полиэфира – ~ 65–70 минут) при 24 °С. Для исследования свойств образцы сополимеров ФОМ-II с ПН-1 синтезированы как при комнатной температуре (выдержка – 30 суток), так и в комбинированном режиме (1 сутки при комнатной температуре и прогрев при 65 °С в течение 7 часов) при количестве фосфорсодержащего компонента в смоле 30 % масс. Содержание гель-фракции в сополимерах составляло более 90 %. Результаты определения ряда характеристик модифицированных связующих, полученных в различных условиях представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1. Для сравнения здесь же приведены показатели отвержденной полиэфирной смолы ПН-1 и сополимера ФОМ-II с полиэфиром ПН-609-21 М.

Из представленных данных следует, что сополимеры ФОМ-II с полиэфиром ПН-1, полученные в присутствии исследованных окислительно-восстановительных систем, имеют твердость на уровне отвержденного немодифицированного полиэфира, но несколько превосходят его по теплостойкости. Фосфорсодержащие сополимеры, синтезированные в присутствии системы: гипериз – НК-2 – МОК-1 имеют несколько более высокое водопоглощение по сравнению с полимером ПН-1 (рис. 1). В случае применения иницирующей системы ПМЭК – НК-2 – МОК-1 получены

сополимеры с водостойкостью, не уступающей немодифицированному связующему. Отвержденная смола ПН-1 и ее сополимеры с ФОМ-II в условиях проведенного термогравиметрического анализа (скорость нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха, навеска 100 мг) имеют близкие значения температур начала термоокислительной деструкции, 10 %-ной и 50 %-ной потери массы, однако фосфорсодержащие сополимеры имеют более высокий коксовый остаток при температуре 500 °С, хотя при более высокой температуре наступает почти полное разрушение образцов (см. рис. 2).

Режим отверждения при указанных в табл. 1 параметрах не оказал значительного влияния на представленные свойства сополимеров.

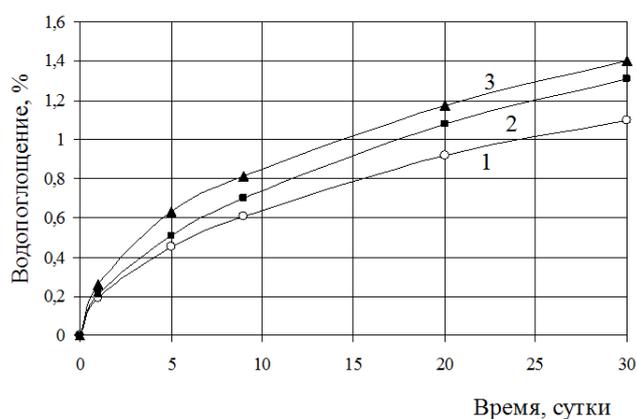


Рис. 1. Водопоглощение полимеров при комнатной температуре. Отверждение в комбинированном режиме: 1 – ПН-1 (гипериз – НК-2); 2 – ПН-1 – ФОМ-II (гипериз – НК-2 – МОК-1); 3 – ПН-1 – ФОМ-II (ПМЭК – НК-2 – МОК-1)

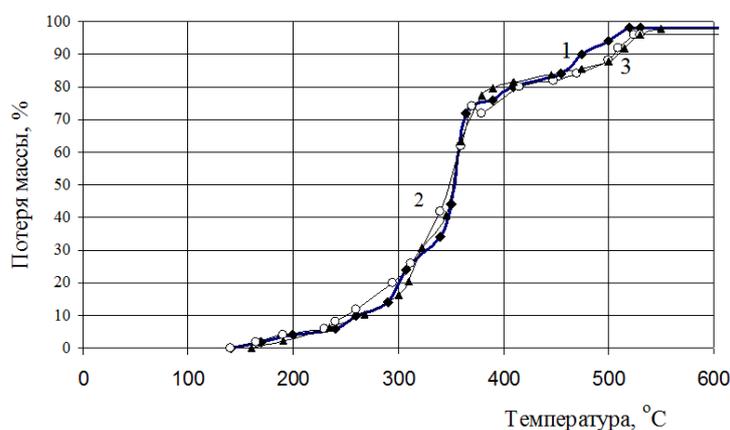


Рис. 2. Стойкость полимеров к термоокислительной деструкции. Отверждение в комбинированном режиме: 1 – ПН-1 (гипериз – НК-2); 2 – ПН-1 – ФОМ-II (гипериз – НК-2 – МОК-1); 3 – ПН-1 – ФОМ-II (ПМЭК – НК-2 – МОК-1)

Таблица 1

Свойства отвержденных связующих

Состав связующего	Режим отверждения	Теплостойкость по Вика, °С	Н _В , МПа	Водопоглощение за количество суток, %		Стойкость к термоокислительной деструкции		
				10	30	t _{10%} , °С	t _{50%} , °С	Коксовый остаток при 500 °С, %
Иницирующая система: гипериз – НК-2 – МОК-1								
ПН-1 (без МОК-1)	1 сутки при комнатной температуре, 65 °С – 7 ч	120	165-170	0,65	1,10	265	350	6,5
ФОМ-П (30 %) – ПН-1		145	175	0,73	1,32	255	350	12,5
ФОМ-П (30 %) – ПН-609-21М		160-180	165-180	0,8-1,0	1,3-2,3	250	315	6,0-10,0
Иницирующая система: пероксид метилэтилкетона – НК-2 – МОК-1								
ПН-1	1 сутки при комнатной температуре, 65 °С – 7 ч	116	155-170	0,95	1,50	240	350	7,0
ФОМ-П (30 %) – ПН-1		145	165-175	0,82	1,40	265	355	13,0
ФОМ-П (30 %) – ПН-1	30 суток при комнатной температуре	142	165	0,74	1,32	260	355	12,0

Сополимеры ПН-1 с фосфорхлорсодержащим диметакрилатом ФОМ-П (30 % масс.) были испытаны в качестве связующего при получении стеклопластика со степенью наполнения стеклотканью 60 %. Содержание химически связанных элементов в материале, способствующих снижению горючести составило: фосфор – 0,8 %, хлор – 1,9 %. Кислородный индекс полученного стеклопластика имеет значение 32 %. Данный материал является трудновоспламеняемым и самозатухающим.

Таким образом, фосфорхлорсодержащий диметакрилат ФОМ-П может быть рекомендован для расширенных испытаний в качестве химически активного модификатора ненасыщенного полиэфира марки ПН-1 с целью получения полимерных композиционных материалов с пониженной горючестью.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 *Евтушенко Ю.М.* Ненасыщенные полиэфирные смолы и композиционные материалы на их основе // Труды VI Международной конференции “Полимерные материалы пониженной горючести, 14–18 марта 2011 г. – Вологда, 2011. – С. 104-106.
- 2 *Бахтина Г.Д., Тужиков О.И., Крюков Н.В.* Сополимеризация ненасыщенных полиэфиров с фосфорсодержащими мономерами (обзор) // Пластические массы. – 1987. – № 12. – С. 15-17.
- 3 *Новаков И.А., Бахтина Г.Д., Кочнов А.Б., Ветютнева Ю.В., Аникина Т.А., Шокова С.А.* Модифицирование полиэфирных связующих стеклопластиков фосфорсодержащими метакрилатами для снижения их горючести // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2009. – Т. 53, № 4. – С. 35-40.

Статью рекомендовал к опубликованию д.х.н. А.А. Кузнецов.

Бахтина Галина Дмитриевна – Волгоградский государственный технический университет; e-mail: bachtina@vstu.ru; 400005, Волгоград, проспект Ленина, 28; тел.: 88442238125; доцент; с.н.с.; профессор.

Кочнов Александр Борисович – e-mail: koch@vstu.ru; тел.: 88442248076; старший преподаватель.

Новаков Иван Александрович – e-mail: rector@vstu.ru; тел.: 88442230076; академик РАН; ректор; зав. кафедрой; профессор.

Bakhtina Galina Dmitrievna – Volgograd state technical University; e-mail: bachtina@vstu.ru; 28, Lenin Avenue, Volgograd, 400005, Russia; phone: +78442238125; associate professor; senior researcher; professor.

Kochnov Alexander Borisovich – Volgograd state technical University; e-mail: koch@vstu.ru; 28, Lenin Avenue, Volgograd, 400005, Russia; phone: +78442248076; senior lecturer.

Novakov Ivan Alexandrovich – e-mail: rector@vstu.ru; phone: +78442230076; academician of RAN (Russian academia of science); rector; head of department; professor.