

**СВЯЗУЮЩИЕ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ
В ДИ-(1-МЕТАКРИЛОКСИ-3-ХЛОР-2-ПРОПИЛ)МЕТИЛФОСФОНАТЕ
И 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТЕ
ДЛЯ ТРУДНОГОРЮЧИХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ**

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

Волгоградский государственный технический университет,
400005, г. Волгоград, пр. им. Ленина, д. 28
E-mail: borisov.volgograd@yandex.ru

Поступила в Редакцию 10 марта 2023 г.

После доработки 25 апреля 2023 г.

Принята к публикации 14 июня 2023 г.

Разработаны связующие для создания стеклопластиков пониженной горючести (значения кислородного индекса до 45.5 об%) на основе растворов поливинилбутираля с молекулярной массой 43 000 и 57 000 г·моль⁻¹ в смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата. В условиях окислительно-восстановительного инициирования время достижения гель-эффекта составляет от 82 до 418 мин. Установлено, что стеклопластик, полученный методом вакуумной инфузии на основе стеклоткани Т11 и разработанного связующего (при содержании последнего не выше 35.2 мас%), характеризуется величиной модуля упругости по основе до 17.9 ГПа и разрушающего напряжения при статическом изгибе по основе до 178.4 МПа.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы; связующее; реокинетика отверждения; метакриловые мономеры; поливинилбутираль; время гелеобразования; окислительно-восстановительное инициирование; пониженная горючесть

DOI: 10.31857/S0044461823010061; EDN: HUPQDR

К полимерным композиционным материалам, таким как стеклопластики, применяемым, в частности, в качестве конструкционных материалов, предъявляются высокие требования по пожарной безопасности,* что предопределяет актуальность научного направления, связанного с разработкой полимеров пониженной горючести.

Одним из путей снижения горючести полимеров является введение в рецептуру полимерных матери-

алов соединений, содержащих в структуре антипирены атомы [1, 2]. Для производства стеклопластиков пониженной горючести на основе полиэфирных связующих применяются фосфорсодержащие (мет)акрилаты, в частности ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфонат, известный под торговым названием ФОМ-II [3, 4]. Ранее нами были разработаны полимеризующиеся композиции на основе растворов поливинилбутираля в ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфонате и 2-гидроксипропилметакрилате [5], радикальная термо- и фотохимически инициированная полимеризация которых позволила получить светопрозрачные, высокосшитые

* Федеральный закон Российской Федерации от 22.07.2008 № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности».

полимерные материалы с пониженной горючестью. Однако возможность применения данных растворов в качестве полимерного связующего для полимерных композиционных материалов не рассматривалась. Для изготовления композитов, применяемых, например, при производстве корпусов малых и средних морских или речных судов, широко используется вакуумная инфузия. Разработанные нами растворы поливинилбутирала не могли использоваться в качестве связующих для создания композитов данным методом, поскольку характеризуются высокими значениями динамической вязкости, ввиду чего требовалась корректировка рецептуры. Для снижения вязкости целесообразно применение компонентов, как полимерных, так и мономерных, с меньшей молекулярной массой.

Цель работы — получение и изучение свойств связующих, полученных на основе растворов поливинилбутирала с молекулярной массой 43 000 и 57 000 в смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата.

Экспериментальная часть

Ди-(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-)метилфосфонат (90.0 мас%) синтезировали в соответствии с методикой [6] из глицидилметакрилата (99.1 мас%, НПК «Пента») и дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты (98 мас%, Alfa Aesar, кат. номер A14790.22). Последний очищали перегонкой при атмосферном давлении. Синтез осуществляли при эквимолярном соотношении реагентов в присутствии катализатора гексаметилфосфотриамида ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, кат. номер B1378) и ингибитора полимеризации бутилгидрокситолуола (99%, Sigma-Aldrich, кат. номер PHR1117) в массе при температуре 60–70°C.

В качестве сомономера-разбавителя использован гидроксилсодержащий метакриловый мономер 2-гидроксиэтилметакрилат (96 мас%, Warshel Chemical Ltd). Для модификации композиций использовался поливинилбутираль марок Mowital B20H и Mowital B30H с молекулярной массой 43 000 и 57 000 соответственно (Kuraray Specialities Europe GmbH).

Полимеризация исследуемых связующих осуществляли методом окислительно-восстановительного инициирования. Для этого был использован стирольный раствор нафтената кобальта марки НК-2 (техн., АО «Пермские полиэфирсы») с концентрацией кобальтовой соли 6 мас% и пероксид метилэтилкетона (Butanox M-50, техн., Nouryon) с содержанием активного кислорода 8.8–9.0 мас%.

Отверждение композиций проводили при комнатной температуре (22–25°C) в течение 24 ч с последующим термостатированием образцов в течение 4 ч при 70°C.

Армированный композиционный материал получали методом вакуумной инфузии под давлением 3–9 кПа с помощью термоформовочного комплекса, включающего термокамеру с принудительной вентиляцией и вакуумной установкой, способной обеспечить дегазацию. Образцы стеклопластиков изготавливались из двенадцати слоев стеклоткани марки Т-11 (АО «ЭНЦП ЭПИТАЛ») с нулевым углом армирования. После пропитки образцы полимерных композиционных материалов отверждались 24 ч при 23°C с последующим термостатированием в течение 4 ч при 80°C. Механическую обработку заготовок осуществляли с помощью гравировально-фрезерного станка с числовым программным управлением OMNI CNC 6090 ROUTER (Omni CNC Technology Co., Ltd) с использованием концевой фрезы $1.5 \times 5 \times 3.175$ мм в режиме 2D-обработки по профилю со скоростью подачи и вращения инструмента 5 и 18 000 об·мин⁻¹ соответственно.

Реологические исследования проводили в соответствии с методикой* методом динамической вискозиметрии с помощью программируемого ротационного вискозиметра Brookfield LVDV-II + Pro (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.) с использованием шпинделя SC4-27 (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.) при 20°C и скоростях сдвига от 3.4 до 27.2 с⁻¹. Значение времени гелеобразования было рассчитано путем экстраполяции зависимости величины обратной относительной вязкости от времени к нулю, где относительная вязкость ($\eta_{\text{отн}}$) — отношение вязкости в текущий момент времени к исходному ее значению. Эффективная скорость формирования пространственной сетки оценивалась по углу наклона кривых $1/\eta_{\text{отн}}$ –время [7].

Содержание гель-фракции в сополимерах определяли гравиметрическим методом после 32 ч экстракции образцов в среде 2-пропанола (х.ч., АО «ЭКОС-1») в аппарате Сокслета.

Температуру размягчения полимеров по методу Вика** определяли на приборе GT-HV2000-3 (GOTECH Testing Machines Inc.) в среде силиконовой жидкости ПМС-200 (техн., ООО «СИЛАН»).

* ГОСТ 25271–93. Пластмассы. Смолы жидкие, эмульсии или дисперсии. Определение кажущейся вязкости по Брукфильду.

** ГОСТ 15083–2014. Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика методу В120.

Кислородный индекс полученных материалов определяли в соответствии с методикой* на приборе Oxigen Index Module (Concept Equipment Limited).

Термоокислительную деструкцию полимеров изучали термогравиметрическим методом согласно методике.** Испытание проводили с помощью дериватографа системы Паулик–Паулик–Эрдеи Q-1500D (МОН) в среде воздуха в динамическом режиме нагрева ($10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$). Масса навески составляла $100 \pm 5 \text{ мг}$. Полученные данные обрабатывали с использованием программного обеспечения Netzsch Proteus 8.0.3.

Разрушающее напряжение, модуль упругости и относительную деформацию при статическом изгибе определяли в соответствии с методикой*** с помощью испытательной машины Zwick Z5.0 TH (ZwickRoell GmbH & Co. KG). Скорость движения верхней траверсы составила $2 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Плотность стеклопластиков измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на установке Hildebrand Electronic Densimeter H-300S (Hildebrand Prüf- und Meßtechnik GmbH) в соответствии с методикой****. Дистиллированную воду получали с использованием дистиллятора BL-9803 (Stegler).

Обсуждение результатов

Согласно проведенным ранее исследованиям [5], наилучшими прочностными показателями характеризуется материал, изготовленный по рецептуре, в которой в качестве сомономера-разбавителя использовали 2-гидроксипропилметакрилат при массовом отношении к ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфонату, равном 1:2, что предопределило выбор данного соотношения для дальнейших экспериментов (табл. 1).

Одной из ключевых характеристик связующих является их динамическая вязкость. Ранее [8] нами было установлено, что растворы поливинилбутирала марки В60Н (характеризующегося молекулярной массой 95 000) в смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксипропилметакрилата имеют кривые течения линейного

* ГОСТ 21793–76. Пластмассы. Метод определения кислородного индекса.

** ГОСТ Р 56721–2015. Пластмассы. Термогравиметрия полимеров.

*** ГОСТ 4648–2014. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб.

**** ГОСТ 15139–69. Пластмассы. Методы определения плотности.

Таблица 1

Состав исследуемых композиций

Компонент	Содержание, мас. ч.
Ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфонат	67.7
2-Гидроксиэтилметакрилат	33.3
Поливинилбутираль марки В20Н	0 1 3 5 7
Поливинилбутираль марки В30Н	
Стирольный раствор нафтената кобальта (6 мас%)	5
Пероксид метилэтилкетона	4

характера. Аналогичная картина наблюдается и для растворов поливинилбутирала марок В20Н и В30Н в смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата (рис. 1, табл. 2). Таким образом, независимо от молекулярной массы поливинилбутирала и сомономера-разбавителя характер течения однотипен, вязкость композиций практически не зависит от скорости сдвига. Данное обстоятельство было учтено в дальнейших реологических и реокинетических исследованиях.

При увеличении молекулярной массы поливинилбутирала величина динамической вязкости связующих, содержащих 1 мас. ч. поливинилбутирала, возрастает в 1.2 раза, а при содержании его 7 мас. ч. — в 4.7 раза. Согласно литературным данным [9], рекомендуемая вязкость составов для вакуумной инфузии не должна превышать $1000 \text{ мПа} \cdot \text{с}$. Это обстоятельство лимитирует использование связующих с высокими (7 мас. ч. и более) концентрациями поливинилбутирала в указанной технологии, в особенности при

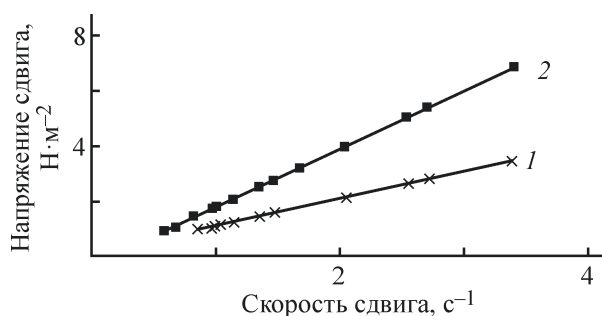


Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига растворов, содержащих 5 (1) и 7 мас. ч. (2) поливинилбутирала марки В30Н, в смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата (массовое соотношение 2:1).

Таблица 2

Значения динамической вязкости (20°C) связующих, содержащих компоненты окислительно-восстановительной иницирующей системы

Содержание поливинилбутирала в связующем, мас. ч.	Динамическая вязкость связующих, мПа·с	
	поливинилбутираль В20Н	поливинилбутираль В30Н
0	42.0	
1	71.7	88.0
3	166.8	211.9
5	213.2	588.4
7	349.8	1640.0

Примечание. Композиции содержат 100 мас. ч. смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата (массовое соотношение 2:1), 5 мас. ч. нафтената кобальта (6 мас%-ный раствор в стироле), 4 мас. ч. пероксида метилэтилкетона.

изготовлении крупногабаритных изделий, поскольку высока вероятность неполной пропитки заготовки.

Начальная стадия отверждения связующего (рис. 2), на которой происходит накопление первичных радикалов и вязкость среды изменяется несущественно, соответствует линейной области кривой до точки начала гелеобразования ($\tau_{нг}$). С ростом содержания растворенного поливинилбутирала значения $\tau_{нг}$ увеличиваются, что не согласуется с некоторыми положениями теории радикальной полимеризации: при увеличении вязкости реакционной среды гель-эффект наступает раньше, так как повышение вязкости

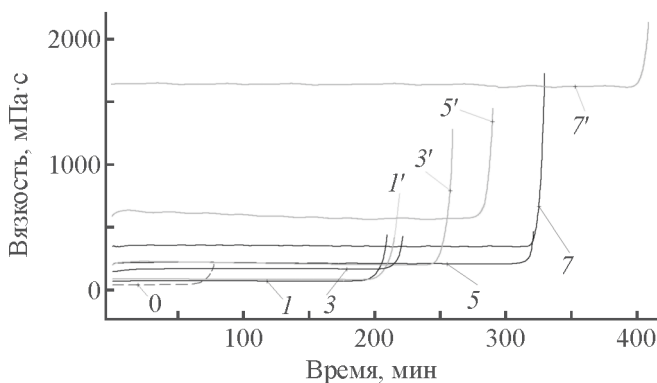


Рис. 2. Зависимости изменения динамической вязкости (20°C) от времени полимеризации связующего при различном содержании растворенного поливинилбутирала марок В20Н (1, 3, 5, 7) и В30Н (1', 3', 5', 7').

Цифры у кривых — содержание поливинилбутирала (мас. ч.) в рецептуре.

Композиции содержат 100 мас. ч. смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата (массовое соотношение 2:1), 5 мас. ч. нафтената кобальта (6 мас%-ный раствор в стироле), 4 мас. ч. пероксида метилэтилкетона.

системы в процессе отверждения приводит к увеличению времени жизни растущих макрорадикалов за счет снижения скорости реакции обрыва цепи. Это должно приводить к возрастанию концентрации макрорадикалов в реакционной смеси и увеличению количества мономерных молекул, присоединяющихся к ним в единицу времени, т. е. к более раннему началу роста общей скорости полимеризации после линейного участка [10]. В нашем случае данная закономерность не наблюдается. Для объяснения полученного явления были определены скорость формирования пространственной сетки и время гелеобразования (рис. 3).

Время гелеобразования при полимеризации связующих растет с повышением концентрации растворенных в смеси мономеров поливинилбутиралей. Вместе с тем увеличивается и эффективная скорость формирования пространственной сетки. Наблюдаемое явление можно объяснить снижением концентрации мономера с ростом содержания в композиции поливинилбутирала, что приводит к уменьшению скорости полимеризации. Другим важным обстоятельством является то, что с ростом содержания поливинилбутирала и, как следствие, повышением начальной вязкости связующих ухудшаются условия естественной деаэрации композиции. Это приводит к тому, что концентрация ингибирующего радикальную полимеризацию кислорода воздуха, инкорпорированного при перемешивании в процессе приготовления связующего, в таких объектах выше.

Следует отметить, что время до начала гелеобразования композиций, содержащих растворенный поливинилбутираль (рис. 3, в), соответствующее времени жизнеспособности связующих, составляет 190–400 мин. Это является достаточным для по-

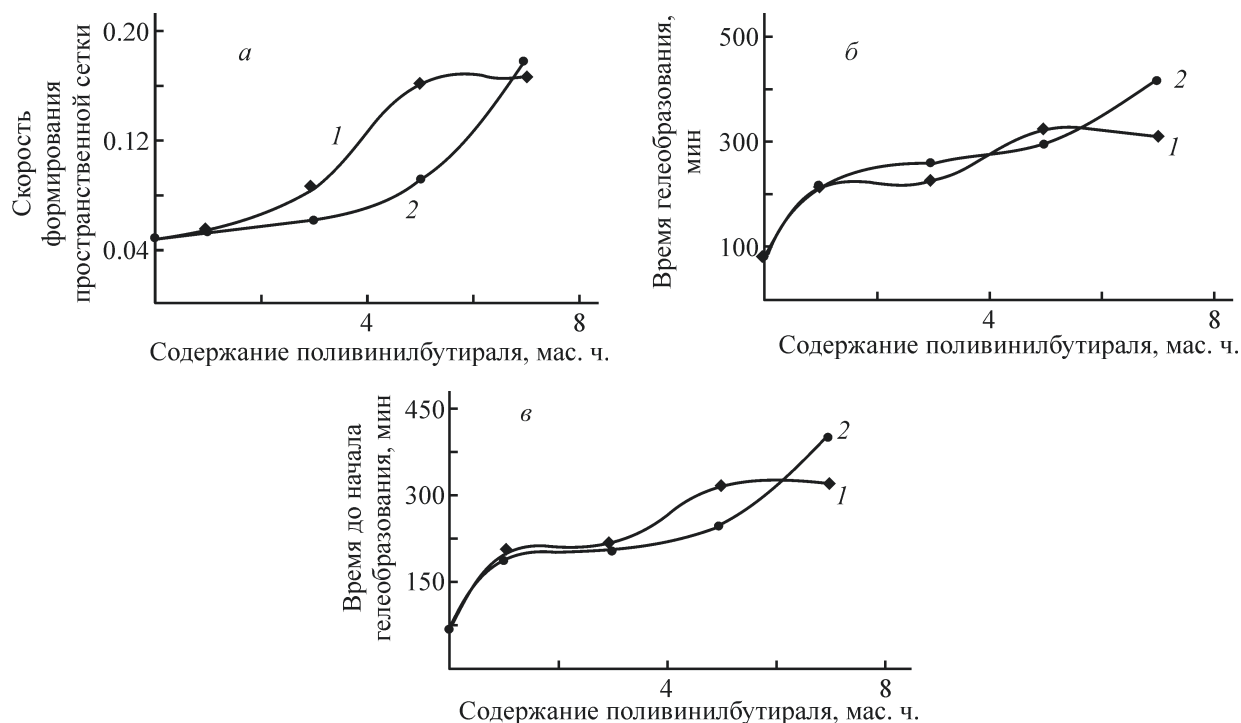


Рис. 3. Зависимости скорости формирования пространственной сетки (а), времени гелеобразования (б) и времени до начала гелеобразования (в) в процессе полимеризации при различном содержании растворенного поливинилбутирала марок В20Н (1) и В30Н (2).

Композиции содержат 100 мас. ч. смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксизэтилметакрилата (массовое соотношение 2:1), 5 мас. ч. нафтената кобальта (6 мас%-ный раствор в стироле), 4 мас. ч. пероксида метилэтилкетона.

лучения полимерных композиционных материалов методом вакуумной инфузии [9]. Вместе с тем все исследуемые рецептуры связующих независимо от содержания и молекулярной массы растворенного поливинилбутирала отверждались до потери поверхностной липкости по истечении 24 ч. Для достижения максимальной степени превращения получаемые полимеры после указанного времени дополнительно термостатировали в течение 4 ч при 70°C.

Две метакрилатные группы в структуре ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната предопределяют высокую степень сшивания образующихся сополимеров. В результате золь-гель анализа установлено, что содержание гель-фракции в материалах, содержащих поливинилбутираль марок В20Н и В30Н, составляет 96.55 ± 0.25 и $97.25 \pm 0.25\%$ соответственно, что подтверждает предположение о высоком содержании сшитой фазы. Следует отметить, что определяемая величина сохраняет свое значение независимо от доли поливинилбутирала и его молекулярной массы. Вероятно, это свидетельствует о том, что растворенный полимер химически связан с основной матрицей, в частности, за счет реакций привитой сополимеризации при передаче

цепи на макромолекулы поливинилбутирала. Кроме того, это может быть следствием физических взаимодействий как результат формирования структур типа полувзаимопроникающих полимерных сеток [10]. Следует также отметить, что величина гель-фракции в образцах, включающих поливинилбутираль марки В30Н, незначительно выше — до 1.2%. Возможно, увеличение доли сшитой фазы в этом случае обусловлено большим размером макромолекул растворенного поливинилбутирала и, как следствие, ростом количества сшивок с ним.

Снижение температуры размягчения с повышением концентрации поливинилбутирала (табл. 3), по всей видимости, связано с ростом содержания термопластичного полимера (температура стеклования поливинилбутирала марок В20Н и В30Н составляет 64 и 68°C соответственно). Вместе с тем можно наблюдать увеличение значений искомого показателя (до 24°C) при переходе к более высокомолекулярному поливинилбутиралу, что, вероятно, связано с более высоким содержанием гель-фракции в соответствующих полимерах и степенью сшивки в ней.

Содержание хлора и фосфора в композициях изменяется незначительно, как и значения кислородного

Таблица 3
Свойства сополимеров, содержащих поливинилбутираль

Поливинил-бутираль	Содержание поливинил-бутирала, мас. ч.	Содержание С1 (теор.), мас%	Содержание Р (теор.), мас%	Кислородный индекс, об%	Температура размягчения по Вика сополимеров, °С	Начальная температура разложения согласно результатам термогравиметрического анализа, °С	Коксовый остаток при 900°С, мас%
В20Н	0	10.58	4.61	25.3	130.8	276	5.0
	1	10.48	4.57	25.1	129.4	279	5.9
	3	10.29	4.49	24.5	129.0	274	6.8
	5	10.11	4.41	24.7	127.5	273	7.6
	7	9.94	4.34	25.2	120.8	277	5.5
В30Н	1	10.48	4.57	25.2	149.3	271	5.6
	3	10.29	4.49	25.3	148.8	279	5.4
	5	10.11	4.41	25.2	146.5	270	7.5
	7	9.94	4.34	25.2	144.8	272	7.0

Примечание. Образцы в условиях окислительно-восстановительного инициирования (20–23°С). Композиции содержат 100 мас. ч. смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата (массовое соотношение 2:1), 5 мас. ч. нафтената кобальта (6 мас%-ный раствор в стироле), 4 мас. ч. пероксида метилэтилкетона.

индекса. Также следует обратить внимание на отсутствие зависимости кислородного индекса от содержания поливинилбутирала в составе связующего, несмотря на то что данный полимер является горючим. В целом результаты оценки горючести и определения тепло- и термостойкости (табл. 3) коррелируют с результатами предыдущих исследований [5].

По данным термогравиметрического анализа в атмосфере воздуха не выявлено существенного влияния поливинилбутирала на процесс термоокислительной деструкции. Незначительные различия в значениях начальной температуры разложения и коксового остатка, вероятно, свидетельствуют о некоторой неоднородности разработанных полимеров, что также отмечалось в предыдущих исследованиях [5]. Все термогравиметрические кривые имеют многоступенчатый характер. Это свидетельствует о том, что термоокислительная деструкция исследуемого полимерного материала протекает в несколько стадий. В интервале 270–381°С наблюдается резкое увеличение скорости термоокисления материалов, в результате чего испытываемые образцы теряют от 44.4 до 50.7% массы.

Отвержденное связующее характеризуется высокими значениями прочности и модуля упругости. Независимо от молекулярной массы растворенного поливинилбутирала с повышением его содержания

значения модуля упругости и разрушающего напряжения при статическом изгибе увеличиваются на ~7 и ~32% соответственно. Практически во всех случаях тип используемого поливинилбутирала не оказывает существенного влияния на форму зависимостей физико-механических характеристик от содержания поливинилбутирала, за исключением зависимости разрушающего напряжения от доли поливинилбутирала марки В20Н (рис. 4, б). В этом случае разрушающее напряжение возрастает более стремительно, и уже при содержании растворенного полимера 1 мас% увеличение разрушающего напряжения составляет 24.8% (против 1.6% для полимера аналогичной рецептуры с В30Н). Вероятно, это связано с тем, что благодаря меньшей молекулярной массе поливинилбутирала марки В20Н и, как следствие, меньшей вязкости содержащего его связующего модифицирующий полимер распределен в объеме композиции более равномерно.

На основе разработанного нами связующего методом вакуумной инфузии были получены образцы листового стеклопластика (табл. 4).

Плотность стеклопластиков и массовая доля связующего в них незначительно изменяются с варьированием содержания растворенного поливинилбутирала. Важно отметить, что в среднем содержание связующего в составе композитов, модифицированных

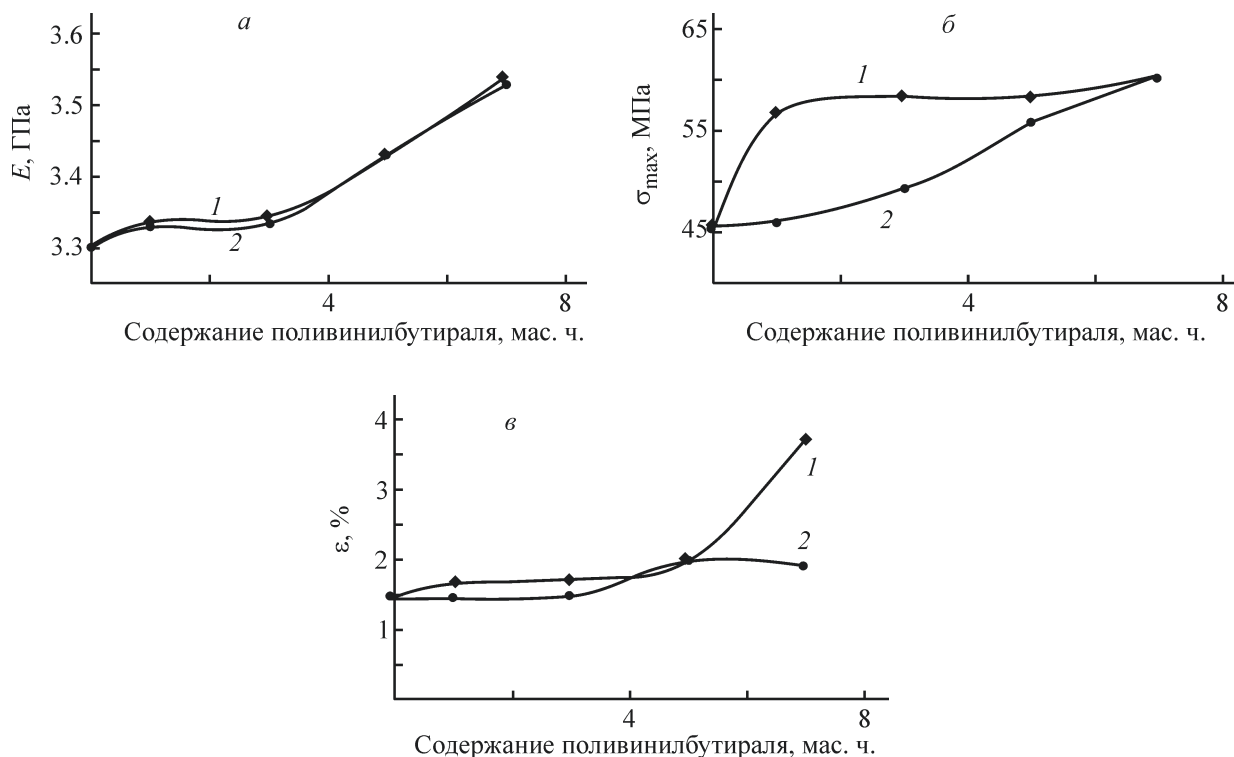


Рис. 4. Значения модуля упругости (E) (а), разрушающего напряжения (σ) (б) и относительной деформации (ϵ) (в) при статическом изгибе ($2 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$) сополимеров в зависимости от содержания в них поливинилбутирала марок В20Н (1) и В30Н (2).

Образцы получены в условиях окислительно-восстановительного иницирования при $20\text{--}23^\circ\text{C}$. Композиции содержат 100 мас. ч. смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата (массовое соотношение 2:1), 5 мас. ч. нафтената кобальта (6 мас%-ный раствор в стироле), 4 мас. ч. пероксида метилэтилкетона.

Таблица 4

Физико-химические свойства стеклопластиков, изготовленных на основе композиций, содержащих ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфонат, 2-гидроксиэтилметакрилат и поливинилбутираль

Поливинилбутираль	Содержание поливинилбутирала, мас. ч.	Содержание связующего, мас%	Плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	Кислородный индекс, об%
В20Н	0	32.1	1.808	45.5
	1	32.7	1.786	44.7
	3	32.7	1.807	41.7
	5	31.7	1.835	41.5
	7	33.0	1.857	40.4
В30Н	1	35.6	1.829	42.7
	3	34.6	1.831	42.5
	5	34.8	1.805	41.7
	7	35.2	1.816	41.4

Примечание. Стеклопластики получены методом вакуумной инфузии при $3\text{--}9 \text{ кПа}$ ($20\text{--}23^\circ\text{C}$) в условиях окислительно-восстановительного иницирования. Композиции содержат 100 мас. ч. смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата (массовое соотношение 2:1), 5 мас. ч. нафтената кобальта (6 мас%-ный раствор в стироле), 4 мас. ч. пероксида метилэтилкетона.

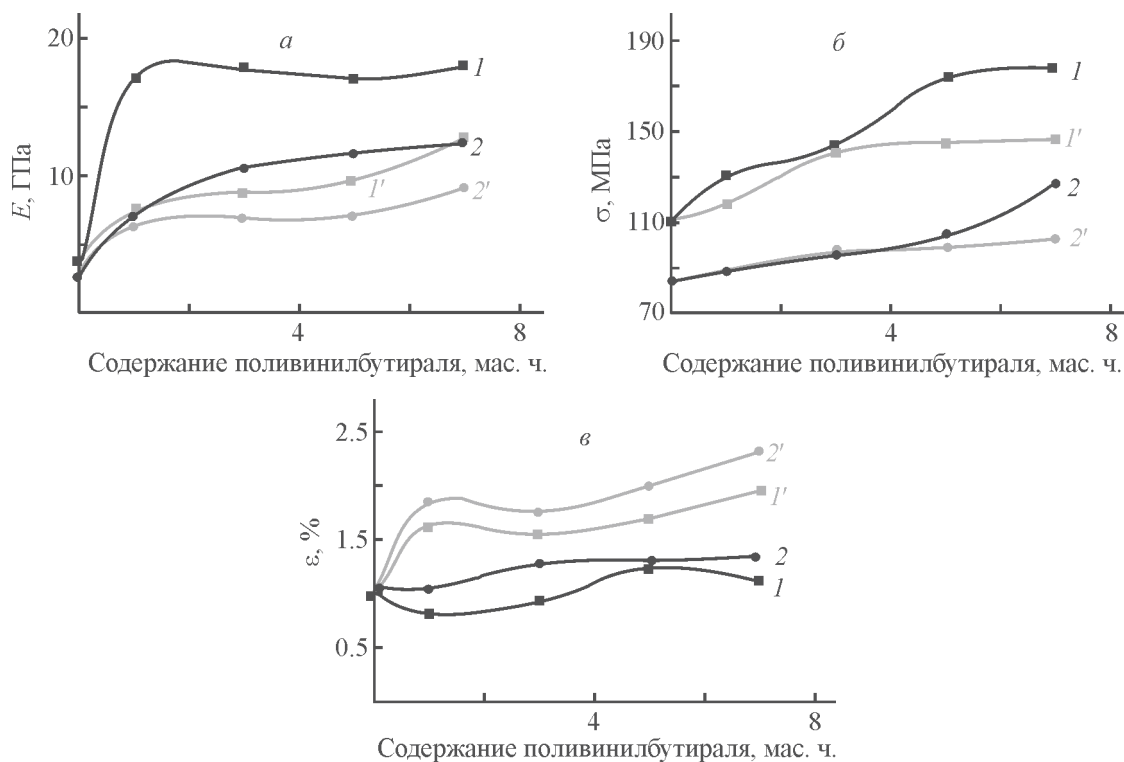


Рис. 5. Значения модуля упругости (E) (а), разрушающего напряжения (σ) (б) и относительной деформации (ϵ) (в) при статическом изгибе ($2 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$) по основе (1, 1') и по утку (2, 2') стеклопластиков на основе разработанного связующего, включающего различное количество поливинилбутирала марок В20Н (1, 2) и В30Н (1', 2').

Композиты получены методом вакуумной инфузии при давлении 3–9 кПа из 12 слоев стеклоткани Т-11 с нулевым углом армирования в условиях окислительно-восстановительного инициирования при 20–23°C. Композиции содержат 100 мас. ч. смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата (массовое соотношение 2:1), 5 мас. ч. нафтената кобальта (6 мас%-ный раствор в стироле), 4 мас. ч. пероксида метилэтилкетона.

поливинилбутиралем марки В30Н (35.1%), немного выше, чем в составе композитов, модифицированных поливинилбутиралем марки В20Н (32.5%), при равном содержании поливинилбутирала. Это, вероятно всего, связано с более низкой молекулярной массой последнего и вязкостью полимер-мономерных композиций на его основе. Согласно литературным данным, оптимальная степень армирования большинства композитов, полученных инфузионным методом, составляет 60–70% по объему, что в целом соответствует полученным нами результатам.

Значения кислородного индекса изготовленных стеклопластиков значительно выше значений кислородного индекса материала связующего, что, вероятнее всего, связано с низким содержанием связующего в изготовленном композите. В целом разработанные композиты можно охарактеризовать как материалы с пониженной горючестью.

Наличие в рецептуре исследуемого связующего поливинилбутирала приводит к увеличению модуля упругости и разрушающего напряжения при

статическом изгибе стеклопластика до 17.9 ГПа и 178.4 МПа соответственно (рис. 5). Наибольший эффект по увеличению прочностных характеристик наблюдается при введении поливинилбутирала марки В30Н. Следует также отметить, что закономерности, отражающие рост прочности и модуля упругости композитов, отличаются от аналогичных для отвержденных связующих. Вероятно, это свидетельствует об адгезионном вкладе связующего к стеклоткани в общую прочность композита.

Выводы

Установлено, что растворы поливинилбутирала в смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата могут быть использованы в качестве связующих для инфузионной технологии создания полимерных композиционных материалов пониженной горючести. Растворенный поливинилбутираль, увеличивая вязкость связующего, в условиях окислительно-вос-

становительного инициирования способствует росту времени жизнеспособности связующих и времени достижения гель-эффекта за счет ингибирующего влияния растворенного кислорода воздуха. Выявлено, что введение в рецептуру связующего поливинилбутирала способствует увеличению упругопрочностных характеристик разработанных материалов, практически не снижая значения их кислородных индексов. По совокупности представленных характеристик разработанные связующие могут быть рекомендованы для создания полимерных композиционных материалов пониженной горючести для применения, например, в строительной отрасли.

Благодарности

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

Финансирование работы

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).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

С. В. Борисов осуществлял реологические и реокинетические исследования; Д. Р. Кувшинова проводила наработку образцов отвержденных связующих и определила их температуры размягчения; Д. А. Кудрявцева исследовала физико-механические свойства отвержденных связующих; Ю. Н. Каменев осуществлял изготовление листовых образцов стеклопластиков методом вакуумной инфузии, их последующую механическую обработку и определял массовую долю связующего; А. А. Соломатина занималась пробоподготовкой образцов, экстракцией их в аппарате Сокслета и определением плотности; В. Г. Кочетков занимался исследованиями термоокислительной деструкции и горючести отвержденных связующих и стеклопластиков на их основе; М. А. Ваниев проводил расчеты реокинетических

характеристик; А. Б. Кочнов осуществлял синтез ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната; И. А. Новаков разрабатывал рецептуры связующих.

Информация об авторах

- Борисов Сергей Владимирович*, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4400-0822>
- Кувшинова Дарья Романовна*
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1292-3123>
- Кудрявцева Дарья Андреевна*
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5540-9821>
- Каменев Юрий Николаевич*
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8259-1649>
- Соломатина Алина Артемовна*
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7250-8685>
- Кочетков Владимир Георгиевич*, к.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9829-0135>
- Ваниев Марат Абдурахманович*, д.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6511-5835>
- Кочнов Александр Борисович*
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8818-7273>
- Новаков Иван Александрович*, д.х.н., академик РАН
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

Список литературы

- [1] *Gentilhomme A., Cochez M., Ferriol M., Oget N., Mieloszynski J.* Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules — II: Initial flame retardance and mechanistic studies // *Polym. Degrad. Stab.* 2003. V. 82. N 2. P. 347–55.
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00207-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00207-6)
- [2] *Dai S., Yu X., Chen R., Zhou H., Pan Z.* Transparent epoxy resin material with excellent fire retardancy enabled by a P/N/S containing flame retardant // *J. Appl. Polym. Sci.* 2021. V. 138. N 16. ID 50263.
<https://doi.org/10.1002/app.50263>
- [3] *Тужиков О. И., Хохлова Т. В., Бондаренко С. Н., Дхайбе М., Орлова С. А.* Модификация эпоксидиановых смол фосфорсодержащими метакрилатами для получения компаундов типа взаимопроницающих полимерных сеток // *ЖПХ.* 2009. Т. 82. № 11. С. 1887–1893. EDN: TAGRWK [*Tuzhikov O. I., Khokhlova T. V., Bondarenko S. N., Dkhaibe M., Orlova S. A.* Modification of epoxy-4,4'-isopropylidenediphenol resins with phosphorylated methacrylates for preparing compounds of the interpenetrating polymer network type // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. V. 82. N 11. P. 2034–2040.
<https://doi.org/10.1134/S107042720911024X>].
- [4] *Горев Ю. А., Ривкинд В. Н.* Композиционные материалы на основе полиэфирных смол для судовых

- корпусных конструкций // Рос. хим. журн. 2009. Т. 53. № 4. С. 19–34. EDN: LKFNXH
- [5] *Новаков И. А., Ваниев М. А., Борисов С. В., Сидоренко Н. В., Кочнов А. Б.* Фотополимеризующиеся адгезивы на основе растворов поливинилбутирала в метакриловых мономерях для огнестойких стеклоконструкций // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. № 4. С. 2–6.
<https://doi.org/10.31044/1813-7008-2020-0-4-2-6>
[*Novakov I. A., Vaniev M. A., Borisov S. V., Sidorenko N. V., Kochnov A. B.* Photopolymerizable adhesives based on poly(vinyl butyral) solutions in methacrylic monomers for fireproof glass assemblies // Polym. Sci. Ser. D. 2020. V. 13. N 4. P. 372–375.
<https://doi.org/10.1134/S1995421220040152>].
- [6] Пат. РФ 2284330 (опубл. 2006). Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов.
- [7] *Симонов-Емельянов И. Д., Зарубина А. Ю., Трофимов А. Н.* Особенности реокинетики процесса отверждения диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок аминным отвердителем // Вестн. МИТХТ им. М. В. Ломоносова. 2010. Т. 5. № 3. С. 102–107. EDN: MTANUF
- [8] *Новаков И. А., Борисов С. В., Кочнов А. Б., Ваниев М. А.* Исследование реологических свойств растворов поливинилбутирала в метакриловых мономерях // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. № 3. С. 22–27. EDN: YRZ FON [*Novakov I. A., Borisov S. V., Kochnov A. B., Vaniev M. A.* Investigation of rheological properties of poly(vinyl butyral) solutions in methacrylic monomers // Polym. Sci. Ser. D. 2018. V. 11. N 3. P. 233–238.
<https://doi.org/10.1134/S1995421218030139>].
- [9] *Тимошков П. Н., Хрульков А. В.* Анализ технологий производства изделий из непрерывно армированных полимерных композиционных материалов безавтоклавными способами изготовления (обзор) // Тр. ВИАМ. 2017. № 11 (59). С. 73–81.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-11-8-8>
- [10] *Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В., Сивергин Ю. М.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. С. 116–147.
- [11] *Панина Н. Н., Ким М. А., Гуревич Я. М., Григорьев М. М., Чурсова Л. В., Бабин А. Н.* Связующие для безавтоклавного формования изделий из полимерных композиционных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 10. С. 27–35. EDN: RDPOOB