

Литература

1. Афанасьев Н.В. и др. Кристаллическое состояние полимеров. ДАН СССР, 1991, Т. 320, № 4. С. 856-861.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Юрайт, 2013. 602 с.
3. Стецовский А.П., Зеленов Ю.В. Релаксационная спектроскопия полимерных материалов. М.: 1991. 298 с.
4. Aristov V.M., Keidija G.Sh., Eremenko E.M. Properties of polymers used in different fields of dielectric and structural materials// International Polymer Science and Technology, 1997. № 3. PP. 29-33.
5. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Химия, 1983. 391 с.

УДК 678.674

Связующие на основе винилэфирных смол. Свойства, применение. Снижение горючести.

Г.Д. БАХТИНА, А.Б. КОЧНОВ, И.А. НОВАКОВ

Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград
bachтина@vstu.ru

Представлены данные о методах получения винилэфирных смол, условиях отверждения связующих на их основе, свойствах отвержденных связующих, способах снижения их горючести и направлениях использования для получения полимерных композиционных материалов различного назначения.

Ключевые слова: ненасыщенные полиэфирные смолы, винилэфирные смолы, отверждение, иницирующие системы, свойства отвержденных связующих, полимерные композиционные материалы и их применение.

Data about methods to obtain vinyl ester resins, curing of vinyl ester resins binders, the properties of hardened binders, the ways to reduce their combustibility and use to obtain polymer composite materials are presented.

Keywords: unsaturated polyester resins, vinyl ester resins, curing, initiating systems, the properties of hardened binders, polymer composite materials and their applications.

Винилэфирные смолы (ВЭС) являются разновидностью полиэфирных смол, широко применяемых в качестве связующих при получении полимерных композиционных материалов (ПКМ). Большая часть данных олигомеров используется для изготовления стеклопластиков, в том числе, конструкционного назначения [1]. По сравнению с олигоэфирмалеи-натфталатными полиэфирами винилэфирные смолы имеют более сложное строение, они дороже данных олигомеров, но ПКМ на их основе обладают улучшенными эксплуатационными свойствами. Поэтому в настоящее время возрастает интерес к синтезу винил-эфирных смол и их применению в различных областях: судостроении, строительстве, автомобилестроении, при изготовлении оборудования в химической промышленности [2, 3].

Химизм синтеза винилэфирных смол и других полиэфиров, свойства полученных олигомеров и покрытий на их основе рассмотрены в работе [4]. Винил-эфирные смолы чаще всего синтезируют из эпоксидных олигомеров, вводя в их структуру полимеризационноактивные (мет)акриловые группы, которые в этом случае могут входить в состав боковых заместителей олигомеров или являться концевыми. Так, эпоксивинилэфирные смолы на основе бисфенола А, предлагаемые на рынке Группой Компаний "Композит" [5], получают взаимодействием эпоксидиановой смолы с метакриловой кислотой. На основе метакрилованных эпоксидов разработана отечественная низковязкая стирольная винил-эфирная смола марки РП-14С [6]. Описано получение винилэфирной

смолы взаимодействием диглицидилового эфира дифенилпропана с метакриловой кислотой в присутствии катализатора – бензилтрибутиламмонийхлорида и ингибитора полимеризации – гидрохинона [7]. Процесс осуществляют при температуре 200°C. Полученный реакционный продукт имеет кислотное число менее 6 и может быть загущен введением полиэфиров и неорганических добавок, например, оксида магния. Разработана отечественная технология получения винил-эфирной смолы марки ЭВС-9133, представляющая собой стирольный раствор метакрилованных эпоксидиановых олигомеров, которая является аналогом импортных смол "Эпокрил" и "Диклайт" [8].

Бромсодержащие винилэфирные смолы синтезированы на основе ди-глицидиловых эфиров бисфенола А и тетрабромбисфенола А [9]. Данные продукты могут применяться для изготовления полимерных материалов с пониженной горючестью. Бромсодержащая эпоксивинилэфирная смола позволяет получать отвержденные связующие с высокой химической стойкостью в широком диапазоне кислых и щелочных сред [10].

Описан синтез ВЭС из п-гидрохинона, бензилдиметиланилина и метакрилового реагента [11]. Взаимодействием эпоксидированных новолачных фенолформальдегидных смол на основе кардонола с метакриловой кислотой в присутствии катализатора – трифенилфосфина синтезированы новолачные ВЭС [12]. Авторами [12] установлено, что данная реакция имеет первый порядок и подчиняется уравнению

Аррениуса.

Разновидностью винилэфирных смол являются винилуретановые смолы, которые синтезированы реакцией полифункциональных изоцианатов, многоатомных аминов и/или многоатомных спиртов и гидроксиалкил(мет)акрилатов [13, 14].

Химическая структура винилэфирных смол обеспечивает хорошую совместимость с другими мономерами и олигомерами, прочную связь с армирующими волокнами и рядом наполнителей. Эпоксидная основа этих смол придает материалам высокую химическую стойкость и температурную стабильность. Наиболее гидролитически неустойчивыми в структуре ВЭС являются сложноэфирные группы. Введение уретановых групп в состав ВЭС улучшает смачивание волокон, повышает ударопрочность, водостойкость, упругость. Винилэфирные олигомеры, синтезированные на основе новолачных фенолформальдегидных смол, позволяют получать полимерную матрицу с более высокой плотностью сшивки, что повышает термостойкость и химическую стойкость полимерных материалов, в частности, к окислителям [10].

Для получения композитов с необходимым уровнем свойств, улучшения технологичности процессов получения ПКМ, обеспечения достаточной глубины отверждения и удешевления материалов винилэфирные смолы растворяют в неперелых, способных к сополимеризации, мономерах или олигоэфиракрилатах [1, 2, 15, 16]. При этом в ряде случаев возникает необходимость во введении в композиции загустителей [7, 15]. Чаще всего в качестве полимеризационно-активного разбавителя, как и в случае олигоэфирмалеинатфталатных полиэфирных смол, используют стирол (обычно, не менее 35 % масс.). Известно применение в составе винилэфирных смол α -метилстирола [9]. Установлено, что с увеличением содержания стирола в связующем с 30 до 50 % возрастает время гелеобразования и наблюдается снижение интенсивности тепловыделения. Добавление α -метилстирола также замедляет процесс полимеризации [9].

Применение стирола из-за его высокой летучести повышает токсичность и пожароопасность композиций для изготовления ПКМ. Поэтому разработаны методы, снижающие выделение данного мономера в атмосферу. В частности, предложено диспергировать в смолах парафины и воски, которые после всплывания образуют на поверхности слой, в значительной степени (~ до 50 %) уменьшающий испарение данного мономера [17]. Фирмой Dow (Франкфурт-на-Майне) предлагаются винилэфирные смолы Derakane 411-45 и Derakane 470, в которых за счет аддитивов в 2 раза уменьшается эмиссия стирола [18]. При изготовлении смол марки DION используют специальные пленкообразующие присадки, позволяющие снизить выделение стирола в окружающую среду [10].

В настоящее время предложен метод экспресс-анализа состава винилэфирных смол с применением газовой хроматографии после их предварительной химической деструкции, который хорошо проявил себя при анализе промышленных смол на основе бисфенола А, глицерина, метакриловой кислоты и стирола [19].

Отверждение композиций на основе винилэфирных смол осуществляют как при температуре окружающей среды (холодное отверждение), так и при нагревании, в зависимости от вида получаемых полимерных изделий. Для этого применяют инициаторы радикальной полимеризации, чаще всего, пероксиды и гидропероксиды, а также традиционные окислительно-восстановительные иницирующие системы на их основе, где в качестве ускорителей используют нафтенаты и октоаты кобальта, амины [6]. Варьируя дозировку пероксида, ускорителей или, используя ингибиторы, можно регулиро-

вать время гелеобразования (жизнеспособность связующих). Для отверждения винилэфирных смол требуется меньшее количество компонентов иницирующих систем, чем для отверждения обычных полиэфирных смол, что связано с наличием в их структуре более активных в реакции полимеризации групп. Авторами [20] отмечается, что при использовании диметиланилина в качестве ускорителя повышается токсичность отверждаемой композиции, и происходит загрязнение окружающей среды. Однако этот компонент, в ряде случаев, рекомендуется добавлять к иницирующей системе пероксид – нафтенат (или октоат) кобальта для увеличения глубины отверждения композиций при низких температурах, при необходимости уменьшения времени гелеобразования и сокращения продолжительности технологического цикла, а также при отверждении в тонких слоях. В этих случаях системы с пероксидом метилэтилкетона можно также заменить системами с пероксидом ацетилацетона. Для повышения эффективности отверждения предложено использовать пероксид метилэтилкетона с повышенным содержанием димера [20]. Отмечается [21], что системы с гидропероксидом кумола для винилэфиров предпочтительны во многих случаях благодаря отсутствию вспенивания после его добавления. При исследовании физико-механических и эксплуатационных свойств композитов на основе ВЭС марки РП-14С проведена оптимизация содержания отверждающих компонентов [22]. Композиты повышенной прочности получены при оптимальном количестве компонентов иницирующей системы, состоящей из пероксида циклогексанона, октоата кобальта и 10 % раствора диметиланилина в стироле [23].

При получении ПКМ в результате протекания трехмерной радикальной полимеризации связующих важную роль играют диффузионные факторы. В настоящее время разработана кинетическая модель сшивания при свободнорадикальной полимеризации, включающая диффузионные ограничения [24]. Ее достоинством является довольно высокая точность описания процесса при глубоких степенях превращения и возможность предсказания влияния концентраций инициатора и ингибитора на скорость сшивания. Показана применимость данной модели к промышленным процессам производства полимеров на основе ненасыщенных полиэфиров и винилэфирных смол [24].

Особенности холодного отверждения ВЭС рассмотрены в работе [20]. Отмечено, что в этом случае могут возникать такие проблемы, как длительная клейкость поверхности, медленное отверждение после точки гелеобразования, возможность порообразования. В ряде случаев, в частности, при наполнении материалов матами из стекловолокна или при введении значительного количества инертных наполнителей, холодного отверждения бывает недостаточно, и необходимо прогревание изделий до достижения необходимого уровня свойств [25]. Определение момента, когда дополнительное прогревание уже не приводит к существенному улучшению свойств материала, играет важную роль в технологическом процессе получения ПКМ. Для установления данного момента предложен ряд методов [26]: газохроматографический анализ выделяющихся паров, динамическая дифференциальная калориметрия, определение диэлектрических показателей, определение твердости, проведение механических испытаний. Мерой степени холодного отверждения может являться остаточное содержание стирола [20]. Считается, что рекомендуемое остаточное содержание стирола в массе матрицы не должно превышать 2 % [10].

В работе [27] представлены данные о кинетике реакции полимеризации, полученные методом ДСК, и реологических

превращениях ненасыщенного полиэфира и винилэфирных смол при низкой температуре. Установлено влияние типа смолы, инициатора и ингибиторов на скорость полимеризации и свойства полимерных материалов. Спектроскопическим и акустическим методом исследовано отверждение ВЭС, находящейся в контакте с алюминием [28]. Выявлено, что свойства образцов в объеме меняются в зависимости от расстояния от поверхности. В работе [29] приведены результаты исследования отверждения смеси винилэфирной смолы и стирола в присутствии пероксидов путем определения температуры стеклования полимеров в зависимости от состава композиций и режима полимеризации. Установлено, что с увеличением скорости нагревания температура стеклования уменьшается и при количестве стирола в композиции 42,5 % составляет 95°C. При медленном ступенчатом подъеме температур получены образцы с более высокими значениями температур стеклования (111–116°C). Температура стеклования может являться величиной, характеризующей глубину отверждения винилэфирных смол. Для ее определения и оценки степени отверждения используют динамический термический анализ [30].

При получении ПКМ с высоким уровнем физико-механических показателей большое значение имеет хороший контакт олигомеров с наполнителями. С целью повышения адгезии наполнители могут обрабатываться веществами, повышающими их сцепление с полимерной матрицей. В работе [31] показано, что поверхность полимерной матрицы на основе ВЭС является слабополярной и обработка стекловолокон замасливателями (аппретами) различной природы оказывает заметное влияние на свойства композитов. Влияние силанового аппрета на межслойное разрушение слоистых стеклопластиков на основе винил-эфирной смолы марки Ripoxy R-806B изучено на примере использования полимеризационно-активного γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана [32]. Установлено, что смешение кремнийорганического мономера с ВЭС и применение данной смеси для получения стеклопластика несколько ухудшает стойкость к межслойному разрушению, а нанесение данного аппрета на поверхность волокон способствует улучшению механических свойств материала.

Для устранения образования воздушных пузырьков предложено добавлять в связующие для стеклопластиков на основе ненасыщенных, в том числе, винилэфирных олигомеров, поверхностно-активные вещества [33]. В этом случае удается уменьшить пористость, повысить прочность ПКМ. Полученные в присутствии ПАВ полимерные материалы предложено использовать для изготовления трубопроводов с повышенным гидростатическим давлением.

Отвержденные связующие на основе винилэфирных смол, в среднем, имеют прочность при растяжении 60–80 МПа при относительном удлинении 3–15 %, модуль растяжения 2500–3700 МПа, прочность на изгиб 90–145 МПа, температура тепловой деформации (HDT) 60–135°C [10].

Винилэфирные смолы после отверждения обладают высокой стойкостью к органическим веществам и повышенной термостойкостью [2]. Эпоксивинил-эфирные смолы на основе бисфенола А могут эксплуатироваться при температуре 105–120°C, эпоксивинилэфирные смолы Derakane могут быть использованы для футеровки газопроводов и дымоходов с постоянной рабочей температурой до 120°C с временным повышением температуры до 300°C, эпоксивинилэфирные смолы на основе новолака имеют термостойкость до 145–150°C [5]. Термическое поведение отвержденных ВЭС, содержащих в качестве химически активных разбавителей глицидилмет-

акрилат или метилметакрилат рассмотрено в работе [34]. В качестве наполнителя ВЭС, повышающего термостабильность материала, предложено использовать наночастицы оксида меди CuO [35].

Винилэфирные смолы чаще всего применяют в качестве связующих для получения ПКМ, работающих в экстремальных условиях [3, 36]. Изделия могут быть изготовлены контактным формованием или намоткой пропитанного связующим волокна на оправку. При этом волокна могут быть короткими, непрерывными, гибридными, различной ориентации. Показана возможность применения ряда смол, в частности, отечественной ВЭС марки ЭВС-9133 для изготовления изделий пултрузионным способом [37]. При этом для регулирования скорости протяжки в зависимости от величины сечения изделия установлена необходимость изменения реакционной способности системы. Полиэфирные слоистые пластики на основе ВЭС, армированные стеклотканью, описанные в работе [38], имеют параметры, позволяющие использовать их для изготовления тонкостенных конструкций (сосудов, труб) для химической промышленности. При этом установлено, что полученные композиционные материалы имеют прочность выше прочности матрицы, а растяжимость – ниже растяжимости отвержденного связующего.

Изделия из армированных ВЭС, синтезированных этерификацией эпоксидных смол ненасыщенными монокарбоновыми кислотами (например, выпускаемых фирмой Dow Chemical в виде труб, емкостей, транспортных контейнеров, колонных аппаратов, а также защитных покрытий) используют в схемах улавливания и очистки абгазов, сточных вод, в котельных и топливных электростанциях [2]. Эффективно применение ВЭС в полимербетонах для строительства новых и ремонта старых водоводов, сооружения крупных биореакторов и отстойников в составе установок биоочистки воды [2]. Разработаны марки ВЭС для изготовления изделий, контактирующих с питьевой водой без снижения ее качества [5].

Длительный опыт эксплуатации изделий из ПКМ на основе винил-эфирных олигомеров показал их высокую коррозионную стойкость. Установлено [36], что по этому показателю, прочности, долговечности изделия на основе ВЭС не уступают, а иногда превосходят аналогичные изделия из стали. Влияние типа растворителей, времени их воздействия, температуры на динамические механические характеристики образцов, полученных из ненасыщенных полиэфиров и винилэфирных смол, представлено в работе [39]. Стеклопластик марки ПСК-5РМ, изготовленный с применением в качестве связующего отечественной смолы ЭВС-9133, обладает повышенной химической стойкостью к воздействию ряда органических растворителей (толуол, уайт-спирит) и растворов щелочей [8]. Однако отмечается, что он оказался неустойчивым при контакте с кислотами. Ввиду высокой химической стойкости полимерных композиционных материалов на основе винилэфирных смол их эффективно используют для изготовления подземных хранилищ, цистерн для хранения горючего, масел, ряда химикатов; скрубберов, в аппаратах для фильтрации агрессивных сред. Винилэфирная смола марки РП-14С в связи с высокой теплостойкостью (95°C по Мартенсу), стойкостью к кислотам, оптимальными физико-механическими показателями рекомендована для получения стеклопластиковых водо- и химстойких труб, полимербетонных изделий, антикоррозионных покрытий [6].

Винилэфирная смола марки ЭВС-9133 со стеклонеполнителями в виде ровинга и ленты предложена для изготовления длинномерных профилей различного назначения, в том числе, для мостовых конструкций [40]. Полученные на

ее основе материалы обладают высокой прочностью, вандалоустойчивостью, химической стойкостью, пониженной горючестью.

Винилэфирные смолы предложено использовать в составе заливочных композиций для получения формованных деталей в автомобилестроении [41]. С применением винилэфируретановой смолы в качестве связующего и наполнителей – ориентированных волокон (30–70 % об.) получены трубы, применяемые в автомобилях и железнодорожных вагонах [14], обладающие разрывной прочностью при 90°C 75 МПа и температурой стеклования 160°C.

В качестве наполнителей ВЭС при изготовлении ПКМ используют тонкоизмельченные компоненты: карбонат кальция, тальк, тиксотропные глины, диоксид кремния, фосфорсилкаты и другие. С применением подобных наполнителей в присутствии пероксидов метилэтилкетона и бензоила и ускорителей нафтената кобальта и диметиланилина получены стеклопластики, усиленные стекловолокнами, с улучшенной поверхностью [42].

Наряду со стекловолокнами при изготовлении полимерных композиционных материалов на основе ВЭС используют арамидные, углеродные и базальтовые волокна. Полученные углепластики обладают высоким уровнем физико-механических характеристик, их используют в строительстве и других областях [43, 44]. Результаты изучения термомеханических свойств композитов, полученных из винилэфирных смол, содержащих короткие углеродные волокна, показали, что наилучшие показатели имеет композиционный материал при массовом количестве волокнистого наполнителя 30 % [45]. Описано совместное применение в композитах коротких стеклянных и углеродных волокон и выявлено, что оптимальное количество наполнителей составляет 40 % [46].

Характеристика свойств нанокомпозитов на основе ВЭС и выращенных из паровой фазы углеродных волокон (УВПФ) представлена в работе [47]. Авторы разработали модели для прогнозирования модуля упругости и прочности при изгибе нанокомпозитов в зависимости от содержания УВПФ. Высокодвиговым смещением 0,6 ч. УВПФ и 100 ч. винилэфирной смолы получен нанокомпозит, прочность при изгибе которого превышала прочность при изгибе ненаполненной ВЭС на 49% [47]. Моделирование молекулярной динамики поверхностного взаимодействия выращенных в парах окисленных углеродных нановолокон с мономерами ВЭС показало значительное повышение плотности сшивания, приводящее к улучшению свойств композитов [48].

Композиты на основе ВЭС и базальтовых волокон рекомендованы в качестве соединителей при изготовлении теплозащитных трехслойных стеновых панелей [49]. Дискретные базальтовые волокна использованы в качестве наполнителя винилэфирной смолы марки ЭВС-9133 при изготовлении рабочих колес погружных электроцентробежных насосов [50].

Перспективным направлением при получении полимерных композиционных материалов является использование в составе связующих наряду с ВЭС других олигомеров и полимеров. Это позволяет получать изделия с комплексом необходимых эксплуатационных характеристик и снизить стоимость полимерных изделий. Винилэфирные смолы в сочетании с ненасыщенными полиэфирами с циклопентеновыми и циклогексеновыми группами применены для получения толстостенных изделий с использованием стекломатов и прошитых слоев тканей [51]. Совместное использование винилэфирных смол, растворенных в стироле, и эпоксидных смол для получения реактопластов предложено в заявке [16]. При

этом для достижения глубокой степени отверждения наряду с инициаторами радикальной полимеризации в композицию вводятся амины [16]. Винилэфирную смолу, являющуюся продуктом реакции эпоксидной смолы с метакриловой кислотой, используют в качестве компонента композиции на основе ненасыщенного полиэфира с концевыми изоцианатными группами для придания связующему тиксотропных свойств и получения материалов с улучшенной водостойкостью, химической стойкостью и прочностью [52]. Проведено исследование особенностей формирования структуры полимеров по типу взаимопроникающих сеток на основе винилэфирной смолы, синтезированной из бисфенольной эпоксидной смолы и метакриловой кислоты, и ряда полиуретанов [53]. При изготовлении изделий в состав литьевых композиций вводили бутандиол, пероксид бензоила, дибутилдилаурат олова [53]. Показано, что состав композиций влияет на температуру стеклования и деформационно-прочностные свойства полимеров. Установлено [54], что введение пенополиуретановых волокон позволяет подавлять расслоение материала композитных труб и разрыв волокон в процессе сплющивания.

Связь морфологии и прочностных характеристик сшитых винилэфирных смол, модифицированных полиэфирными полимерами, рассмотрена в работе [55]. Авторами выявлено, что молекулярная масса модификаторов оказывает влияние на прочность полимеров.

Введение полимеров в состав композиций на основе ВЭС позволяет снизить усадку при отверждении. С этой целью в состав связующего на основе смолы ЭВС-9133 наряду со стеклонаполнителями и другими добавками вводили низкомолекулярный полибутадиеновый каучук в количестве 10 % [40]. Методом ДСК было установлено, что введение эластомера в указанном количестве не снижает температуру стеклования полимерного материала. Эпоксивинилэфирные смолы на основе бисфенола А, модифицированные эластомером, обладают высокой эластичностью (относительное удлинение 13 %) и рекомендуются для изготовления изделий с сэндвич-структурами и получения износостойких покрытий [5].

Разработаны окрашивающиеся пресскомпозиции с применением стиролсодержащих ВЭС, в которые добавляют термопластичные полимеры, предварительно растворенные в стироле, для снижения усадки, и содержащие наряду со стекловолокнами минеральные наполнители, красящие пигменты, поверхностно-активные вещества и инициаторы отверждения [56]. Данные композиции применяют для изготовления формованных изделий с хорошей поверхностью.

ВЭС, синтезированная из п-гидрохинона, бензилдиметил-амин и метакрилового реагента, использована для повышения ударной вязкости полимеров бисмалеинимида (БМИ). Стеклопластик, полученный с матрицей ВЭС-БМИ, имеет прочность при изгибе 812 МПа, модуль упругости при изгибе 242 ГПа, прочность 629 МПа, ударную вязкость (без надреза) 445 кГ/м², относительное удлинение 6,3 % [11].

В связи с необходимостью получения на основе винилэфирных смол ПКМ обладающих огнестойчивостью, значительная часть исследований посвящена разработке методов снижения их горючести. В обзоре [57] обобщены основные методы снижения горючести материалов на основе ненасыщенных полиэфиров. Это, прежде всего, использование для изготовления ПКМ олигомеров, содержащих в своей структуре атомы хлора или брома. Самозатухающие полимерные материалы могут быть получены с применением винилэфирных смол, синтезируемых из тетрабромбисфенола-А и акриловой или метакриловой кислот [9, 57]. В качестве химически активного разбавителя наряду со стиролом возможно

применение дибромстирола [57]. Бромсодержащие винилэфирные смолы могут быть непосредственно использованы для изготовления полимерных изделий, а также после их модификации инертными и химически активными антипиренами. В связи с известным синергизмом в композиции на основе галогенсодержащих олигомеров вводят соединения сурьмы [10, 57]. При этом могут быть получены материалы, имеющие кислородный индекс 28–34 %.

Значительный интерес представляет синтез фосфорсодержащих олиго-эфиракрилатов – аналогов винилэфирных смол. Конденсацией ряда ароматических диоксисоединений (гидрохинона, пирокатехина, дифенилолпропана и др.) с избытком дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты и последующим взаимодействием полученных продуктов с глицидилметакрилатом синтезированы фосфорхлорсодержащие олигомеры с концевыми метакрилатными группами, имеющие молекулярную массу 970–1650 [58–60]. Применение данных олигомеров в качестве модификаторов ряда полимерных материалов позволило не только повысить их огнеустойчивость, но и улучшить физико-механические показатели.

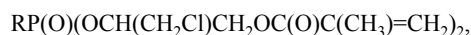
Олигомерный метакрилат, синтезированный указанным методом из дифенилолпропана, исследован в качестве химически активного модификатора ненасыщенной стирольной олиго-эфирмалеинатфталатной смолы (марка ПН-609-21М) [61]. Установлено, что в условиях комбинированного режима отверждения с использованием эффективной иницирующей системы: гидропероксид изопропилбензола – нафтенат кобальта – триацетилацетонат марганца и при количестве фосфорсодержащего модификатора 30 % масс. получен полимерный материал, имеющий твердость по Бринелю 180–200 МПа, теплостойкость по Вика 155°C, водопоглощение за 30 суток ~2 % и повышенную стойкость к термоокислительной деструкции.

Взаимодействием гидрохинона с дихлорангидридом фенилфосфорной кислоты и глицидилметакрилатом получен олигомер (ФМГФ), использованный для модификации полиэфирной смолы ПН-609-21 М и бромсодержащей винилэфирной смолы DION 9300 [62]. Сополимеризацию данных олигомеров осуществляли в присутствии окислительно-восстановительных иницирующих систем: пероксид метилэтилкетона – октоат кобальта – марганцевоорганический катализатор МОК-1 и гидропероксид изопропилбензола – нафтенат кобальта – МОК-1 при комнатной температуре с последующим прогреванием. Полученные сополимеры несколько уступали по водостойкости отвержденной немодифицированной винилэфирной смоле, обладая аналогичной стойкостью к термоокислению при значительно большем количестве коксового остатка (до 36 % у сополимеров с ВЭС против 17,5 % при 500°C). Кислородный индекс сополимеров бромсодержащей ВЭС с ФМГФ при содержании последнего 30 % масс. составлял 27 %. При использовании данного связующего был получен стеклопластик со степенью наполнения стеклотканью до 60 %, имеющий кислородный индекс 34 % [62].

Наряду с ненасыщенными фосфорсодержащими олигомерами в качестве химически активных модификаторов ВЭС при получении ПКМ перспективно применение низкомолекулярных фосфорхлорсодержащих метакрилатов (ФМ). Их синтез и сополимеризация с непредельными мономерами и ненасыщенными полиэфирами с целью получения полимерных материалов пониженной горючести широко описаны в литературе [60, 63–72]. Однако использование ФМ для модификации винилэфирных смол изучено лишь в малой степени.

Для сополимеризации с бромсодержащей эпоксивинилэфирной смолой марки DION 9300 предложены фосфор-

хлорсодержащие метакрилаты, основные компоненты которых имеют следующее строение:



где R: CH_3 (ФОМ-II); CH_2Cl (ФОМ-II-XM); $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ (ФОМ-II-Ф) [72–76].

Проведенными исследованиями установлено, что, как и в случае олигоэфирмалеинатфталатной смолы, модифицированной данными метакрилатами, для отверждения их композиций с DION 9300 в состав иницирующей системы необходимо вводить дополнительный ускоритель, в качестве которого использовали марганцевоорганический катализатор МОК-1. При применении иницирующих систем: пероксид метилэтилкетона – октоат кобальта – МОК-1 и гидропероксид изопропилбензола – нафтенат кобальта – МОК-1 возможно глубокое отверждение композиций (содержание гелефракции 94,0–96,5 %, степень превращения двойных связей по данным ИК-спектроскопии 77–80 %) как при комнатной температуре, так и при нагревании. Также установлено, что с увеличением доли фосфорсодержащих метакрилатов в композиции снижается время желатинизации. Отмечается [73], что при комнатной температуре процесс активно протекает лишь на начальной стадии, и по истечении 10 суток степень превращения двойных связей не превышает 60 %. В дальнейшем процесс отверждения протекает медленно (с продолжительностью более месяца). Поэтому для завершения полимеризации целесообразно осуществлять прогревание композиций. Так, например, оптимальный уровень свойств может быть достигнут при выдерживании связующих в течение 2 суток при комнатной температуре с последующим нагревом при 80°C в течение 8 часов.

Синтезированные сополимеры ВЭС - ФМ по теплостойкости, твердости, стойкости к термоокислительной деструкции находятся на уровне полимеров немодифицированной ВЭС, но несколько уступают им по водостойкости [73–75]. Их кислородный индекс в зависимости от природы и содержания ФМ составляет 27,0–32,0 %, тогда как для отвержденной ВЭС характерна величина – 25 %. Кислородный индекс стеклопластиков, полученных на основе исследованных олигомерных композиций, составляет 32–37 % [73–75]. Горение указанных сополимеров, как и полимера немодифицированной смолы DION 9300, сопровождается значительным дымообразованием [74, 75].

Введение в композиции DION 9300 - ФМ кремний-содержащего метакрилата – 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана в количествах до 10 % масс. практически не повлияло на величину кислородного индекса стеклопластиков [76].

Кроме химически активных антипиренов для снижения горючести ПКМ на основе винилэфирных смол рекомендованы низкомолекулярные антипирены и наполнители различной природы [57]. Наиболее широко распространены наполнителями являются гидроксиды и гидраты металлов, распадающиеся при нагревании с выделением воды (гидроксиды алюминия и магния, природные кристаллогидраты кальция и магния и другие). При использовании гидроксидов металлов в качестве наполнителей, снижающих горючесть, большое значение имеет размер частиц [77]. Увеличение площади поверхности за счет уменьшения размера частиц способствует лучшему взаимодействию между гидроксидами и смолой, что приводит к росту огнестойкости при одном и том же количестве наполнителя в смоле. Однако увеличение поверхности частиц повышает вязкость наполненных связующих, что затрудняет процесс пропитки волокон. Компанией Huber [77] предлагается для наполнения не-

насыщенных смол использовать смесь крупнозернистых (более 9 мкм) и мелкозернистых (менее 3,5 мкм) частиц гидроксида алюминия для улучшения технологии изготовления полимерных композиционных материалов.

Для снижения горючести большого класса полиэфиров общим является применение эфиров фосфорной кислоты (трихлорэтилфосфат, трибромэтилфосфат, трикрезилфосфат). Огнестойкость длинномерных полимерных изделий, получаемых с применением винилэфирной смолы ЭВС-9133, достигнута за счет введения в композиции гидроксида алюминия, каолина и трихлорэтилфосфата в соотношении 1:1:2, соответственно [40]. В этом случае трихлорэтилфосфат, являясь жидким антипиреном, играл роль и разбавителя, снижающего вязкость наполненной композиции. Для ряда полимерных материалов, в том числе, стеклопластиков на основе ненасыщенных полиэфиров и винилэфирных смол предложена антипиреновая композиция, состоящий из сульфата аммония, гидрофобизирующих добавок на основе кремниевой кислоты и добавок для улучшения текучести на основе силикатов [78]. Модифицированные данной композицией компаунды рекомендованы для герметизации кабелей, при изготовлении трансформаторов, для покрытий полов и в производстве клеев [78]. В качестве добавки к связующим, позволяющим получать огнеустойчивые полимерные композиционные материалы, изготавливаемые пултрузионным и инфузионным методом, предлагается использовать наночастицы меди [79, 80]. При этом в состав связующего вводится эпоксидная смола, содержащая отвердитель, а процесс получения композита можно осуществлять и в условиях холодного отверждения [79], и при нагревании [80]. Возможность синтеза наноразмерных частиц меди восстановлением ее солей в отвержденных полимерных матрицах и их высокая эффективность для снижения горючести материалов на основе ЭВС-9133 показана в работе [81].

Необходимо отметить, что введение в качестве антипиренов низкомолекулярных добавок в полимерные материалы часто приводит к ухудшению отдельных их свойств, затрудняет изготовление полимерных изделий, не обеспечивает длительного сохранения высоких физико-механических характеристик, хотя и является доступным методом снижения горючести.

Ненасыщенные полиэфирные, в том числе, винилэфирные смолы являются основными олигомерами, используемыми для получения полимерных композиционных материалов благодаря их хорошей перерабатываемости, возможности получения разнообразных материалов технологичными методами с необходимыми эксплуатационными свойствами. Применение винилэфирных смол обеспечивает ПКМ высокие механические свойства, химическую стойкость, стойкость к воздействию повышенных температур, хорошие адгезионные свойства, повышенную ударпрочность при сочетании с высокомолекулярными армирующими материалами, водостойкость. Высокие качества полимерных композиционных материалов, получаемых на основе винилэфирных смол и их сочетаний с другими олигомерами и полимерами, сделали ВЭС перспективными олигомерами при изготовлении оборудования в химической промышленности, различных судов, ряда деталей автомобилей и железнодорожных вагонов, в строительстве. Имеющиеся разработки позволяют получать на основе ВЭС материалы с пониженной горючестью. В настоящее время на рынке предлагаются разнообразные марки отечественных и импортных винилэфирных смол, которые могут использоваться в различных направлениях. При этом перед потребителем стоит вопрос выбора, предполагающий

рассмотрение наряду с потребительскими качествами материалов и экономических возможностей.

Литература

1. Евтушенко, Г.Н. Перспективы развития производства ненасыщенных полиэфирных смол / Г. Н. Евтушенко, Ю. М. Евтушенко, Д. В. Симонов // Двойные технологии. - 2010. - № 4. - С. 65-69.
2. Kita Yasuo. Современные тенденции развития новых пластических материалов / Kita Yasuo, Matsumoto Akihiro // Kagaku to kogyo = Sci. and Ind. - 1993. V. 67. - № 11. - С. 487-496.
3. Schumacher, R. Vinylesterharze für den Umweltschutz / R. Schumacher // Chem. Ind. - 1992. - V. 115. - № 3. - S. 26, 28.
4. Slama, W.R. Polyester and vinyl ester coatings / W. R. Slama // J. Prot. Coat. and Linings. - 1996. - V. 13. - № 5. P. 88-90, 92-93, 95-96, 98, 101, 103-104, 107-109.
5. Электронный ресурс: <http://www.composite.ru/materialy/derakane>
6. Электронный ресурс: http://www.poliefir.ru/articles_ru_razdel9.htm
7. Заявка 4406646 ФРГ, МПК C 08 L 63/10, C 08 L 75/16. Eingedickte hartbare Formmassen aus einem Vinylester-oder Vinylesterurethanharz / D. Buhl, T. Folda, D. Gerth, J. Zwecker. - Заявл. 1.03.1994; опублик. 7.09.1995.
8. Козлова, О.В. Свойства серийно освоенной винилэфирной смолы ЭВС-9133 / О.В. Козлова, Н.Л. Маракова, А.С. Шрагин // Новые полимерные композиционные материалы: тезисы докладов научно-практической конф. - Нальчик, 2000: М.: Изд-во ПХТУ. - 2000. С. 112.
9. Siva, P. Effect of structure on properties of vinyl ester resins / P. Siva, I.K. Varma, D. M. Patel, T. J. M. Sinha // Bull. Mater. Sci. - 1994. - V. 17. - № 6. - P. 1095-1101.
10. Электронный ресурс: <http://sampo.ru/42/art271.html>
11. Zhixiong Huang. Исследование композита типа винилэфирная смола-бисмалеинимид / Zhixiong Huang, Yan Qin, Lianmeng Zhang, Yongli Peng // Wuhan ligong daxue xuebao = J. Wuhan Univ. Technol. - 2001. - V. 23. № 10. С. 4-6.
12. Sultania Minakshi, Kinetic modelling of esterification of cardanol-based epoxy resin in the presence of triphenylphosphine for producing vinyl ester resin: Mechanistic rate equation / Sultania Minakshi, Rai J.S.P., Srivastava Deepak // J. Appl. Polym. Sci. - 2010. - V. 118. - № 4. - P. 1979-1989.
13. Заявка 4012946 ФРГ, МПК C 08 L 75/16, C 08 J 5/24. Prepreg für Hochleistungsverbundwerkstoffe / E. Cramer, T. Folda, J. Zwecker. - Заявл. 24.04.1990; опублик. 31.10.1991.
14. Заявка 4110713 ФРГ, МПК C 08 L 75/16, C 08 J 5/04. Rohrformige Bauteile aus Faserverbundwerkstoffen / H. Schuermann, E. Cramer, P. Fischer. - Заявл. 3.04.1991; опублик. 8.10.1992.
15. Пат. 6436856 США, МПК B 32 B 27/38. Thickenable vinyl ester resin compositions / H. Chtourou. - Заявл. 14.06.2000; опублик. 20.08.2002.
16. Заявка 10155453 Германия, МПК C 08 L 63/00. Zahe Duroplaste bestehend aus Vinylester- und Epoxidharzen / O. Gryshchuk, N. Jost, J. Karger-Kocsis Jozsef. - Заявл. 12.11.2001; опублик. 14.08.2003.
17. UP- und VE-Harze mit verringerter Styrolverdunstung // Kunststoffe. - 1994. - V. 84. - № 3. - S. 275.
18. Styrolemission habbiert // Kunststoffe. - 1994. - V. 84. № 5. - S. 593, 594.
19. Haken, J. K. Qualitative gas chromatographic analysis of vinyl ester resins after chemical degradation / J. K. Haken, N. Harahap, R. P. Burford // J. Coat. Technol. - 1990. - V. 62. - № 780. P. 109-113.
20. Boulkertous, N. Kalthartung um Vinylesterharzen / N. Boulkertous // Kunststoffe. - 1994. - V. 84. - № 11. - S.1597-1599.
21. Электронный ресурс: <http://utsrus.com/documents/articles/atlas.pdf>
22. Ерофеев, В.Т. Оптимизация содержания отверждающих компонентов в винилэфирных композитах / В. Т. Ерофеев, Е. В. Волгина, И. В. Ерыкалина, С. В. Казначеев // Изв. Юго-Зап. гос. ун-та. - 2011. - № 5, ч. 2. - С. 427-433.
23. Волгина, Е.В. Влияние состава отверждающей системы на прочностные характеристики винилэфирных композитов / Е.В. Волгина [и др.] // Компьютерные технологии в строительстве: тез. докл. Всерос. науч.-техн. конф. - Махачкала, 2012. - С. 44-47.

24. Batch, G. L. Kinetic model for crosslinking free radical polymerization including diffusion limitations / G. L. Batch, C. W. Macosko // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1992. - V. 44. - № 10. - P. 1711-1729.
25. Valea, A. Influence of cure schedule and solvent exposure on the dynamic mechanical behavior of a vinyl ester resin containing glass fibers / A. Valea [и др.] // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1998. - V. 70. - № 13. - P. 2595-2602.
26. Pflaum, K. Bestimmung des Aushartezustands von Reaktionsharzen / K. Pflaum // *Kunststoffe*. - 1996. - V. 86. - № 11. - S. 1707-1708, 1710-1711.
27. Yang Huan. Comparison of unsaturated polyester and vinylester resins in low temperature polymerization / Yang Huan, L. J. Lee // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2001. - V. 79. - № 7. - P. 1230-1242.
28. Dirand X. Acoustic scan analysis of the morphological evolution of a vinylester resin near a surface / X. Dirand [и др.] // *J. Mater. Sci.* - 1997. - V. 32. - № 21. - P. 5753-5759.
29. Chang Sku-Sing. Glass transition temperature of vinyl ester resin /styrene mixture as a function of composition and curing history / Chang Sku-Sing // *Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc.* - 1992. - V. 33. - № 2. - P. 260-261.
30. Herzog, B. Glass-transition temperature based on dynamic mechanical thermal analysis techniques as an indicator of the adhesive performance of vinyl ester resin / B. Herzog [и др.] // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2005. - V. 97. - № 6. - P. 2221-2229.
31. Dirand, X. Analyse de l'interface (interphase) verre/vinylester influence de l'ensimage / X. Dirand [и др.] // [Rapp.] 7emes Journees franco-phones etude Adherence et Adhesion, Obernai, 10-15 oct., 1993: JADH'93 Vide, couches minces. - 1993. - V. 49. - № 268, Suppl. - P. 169-171.
32. Suzuki, Y. Influence of absorption behaviour of a silane coupling agent on interlaminar fracture in glass fibre fabric-reinforced unsaturated polyester laminates / Y. Suzuki [и др.] // *J. Mater. Sci.* - 1992. - V. 27. - № 24. - P. 6782-6790.
33. Дундакова, С. Изследване влиянието на повърхностноактивни добавки върху свойствата на стъклопластови композитни материали / С. Дундакова [и др.] // *Физ.-хим. мех.* - 1992. V. 20. - С. 65-70.
34. Malik, M. Effect of network structure on thermal behaviour of vinyl ester resins / M. Malik // 38th Macromolecular IUPAC Symposium, Warsaw, 9-14 July, 2000: Book Abstr. - V. 1. Warsaw. - 2000. - P. 466.
35. Guo, Z. CuO nanoparticle filled vinyl-ester resin nanocomposites: Fabrication, characterization and property analysis / Z. Guo [и др.] // *Compos. Sci. and Technol.* - 2007. - V. 67. - № 10. - P. 2036-2044.
36. Glass reinforced plastics to beat corrosion // *Process Eng. (Austral.)*. - 1994. - V. 22. - № 6. - P. 20-21.
37. Кленин, Ю.Г. Винилэфирные смолы для пултрузионной технологии / Ю.Г. Кленин // Внедрение опыта прикладных перспективных технологий авиастроения в промышленности и на транспорте: Сборник статей. Вып. 2. М.: Изд-во ЦАГИ. 2003. - С. 80-82, 199.
38. Padovec J. Elasticke a pevnostni charakteristiky polyesterovych laminatu s pramencovou rohozi / J. Padovec // *Plasty a kauč.* - 1994. - V. 31. - № 11. - С. 334-336.
39. Valea, A. Vinyl ester and unsaturated polyester resins in contact with different chemicals: dynamic mechanical behavior / A. Valea, M. L. Gonzalez, I. Mondragon // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1999. - V. 71. - № 1. - P. 21-28.
40. Пенская, Т. В. Пултрузионный профильный стеклопластик на основе винилэфирной смолы марки ЭВС-9133 / Т. В. Пенская [и др.] // Новые полимерные композиционные материалы: тезисы докладов научно-практ.ическая конф. - Нальчик, 2000: М.: Изд-во РХТУ. - 2000. С. 91-92.
41. Заявка 4234324 ФРГ, МПК5 С 08 L 67/06, С 08 L 23/26. Hartbare Formmasse / A. Hesse [и др.]. - Заявл. 12.10.1992; опубл. 14.04.1994.
42. Пат. 5549969 США, МПК6 В 32 В 5/16, В 32 В 7/00. Enhanced surface for glass fiber reinforced plastics / D. Parish. - Заявл. 12.05.1995; опубл. 27.08.1996.
43. Заявка 1589063 ЕПВ, МПК7 С 08 J 5/24. Carbon fiber-reinforced resin composite materials / Suzuki Yoshinori [и др.]. - Заявл. 28.01.2004; опубл. 26.10.2005.
44. Derkowski, W. Nowoczesne materialy kompozytowe do wzmacniania konstrukcji budowlanych / W. Derkowski, T. Zych // *Czas. techn.* PKrak. - 2004. - V. 101. - № 14. - С. 15-25.
45. Kumar S. Thermo-mechanical correlations to erosion performance of short carbon fibre reinforced vinyl ester resin composites / S. Kumar, B. K. Satapathy, A. Patnaik // *Mater. and Des.* - 2011. - V. 32. - № 4. - P. 2260-2268.
46. Kumar S. Thermo-mechanical correlations to erosion performance of short glass/carbon fiber reinforced vinyl ester resin hybrid composites / S. Kumar, B. K. Satapathy, A. Patnaik // *Comput. Mater. Sci.* - 2012. - V. 60. - P. 250-260.
47. Lee, J. Characterization, prediction, and optimization of flexural properties of vapor-grown carbon nanofiber/vinyl ester nanocomposites by response surface modeling/ J. Lee [и др.] // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2013. - V. 130. - № 3. - P. 2087-2099.
48. Jang, C. Molecular dynamics simulations of oxidized vapor-grown carbon nanofiber surface interactions with vinyl ester resin monomers / C. Jang [и др.] // *Carbon*. - 2012. - V. 50. - № 3. - P. 748-760.
49. Тросницкий, В. Б. Новые технологии - основа прогресса / В. Б. Тросницкий // *Пром. и гражд. стр-во*. - 2000. - № 7. - С. 21-23.
50. Пат. 2405005 РФ, МПК C08 J 5/24. Состав для изготовления рабочих колес погружного электродвигательного насоса / Т. А. Сюр [и др.]. - Заявл. 30.03.2009; опубл. 27.11.2010.
51. Заявка 4425027 ФРГ, МПК6 В 32 В 27/04, В 32 В 27/30. Verfahren zur Herstellung dickwandiger Formkörper / U. Bultjer, B. Patzelt. - Заявл. 15.07.1994; опубл. 18.01.1996.
52. Заявка 39317 Япония, МПК5 С 08 F 299/04. Модифицирование ненасыщенных полиэфирных смол / Такияма Эйитиро, Араи Митиаки. - Заявл. 7.07.1989; опубл. 20.02.1991.
53. Chen, N. Interpenetrating polymer networks of polyurethane and vinyl ester resin for reactive injection molding process / N. Chen [и др.] // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1992. - V. 46. - № 12. - P. 2075-2080.
54. Niknejad, A. Flattening process of empty and polyurethane foam-filled E-glass/vinylester composite tubes - An experimental study / A. Niknejad [и др.] // *Compos. Struct.* - 2013. - V. 100. - P. 479-492.
55. Karger-Kocsis, J. Morphology and fracture properties of modified bisphenol. A and novolac type vinyl ester resins / J. Karger-Kocsis, O. Gryshchuk // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2006. V. 100. - № 5. - P. 4012-4022.
56. Заявка 3927090 ФРГ, МПК5 С 08 L 67/06. Farbbaare Polyester-BMC-Masse / C. Stock, T. Seethaler, N. Blumler. - Заявл. 17.08.1989; опубл. 21.02.1991.
57. Евтушенко, Ю.М. Ненасыщенные полиэфирные смолы и композиционные материалы на их основе / Ю. М. Евтушенко // Полимерные материалы пониженной горючести : тр. VI междунар. конф. - Вологда, 2011. - С. 104-106.
58. Хардин, А.П. Методы синтеза фосфорсодержащих антипиренов на основе акриловой и метакриловой кислот / А. П. Хардин, О. И. Тужигов, Т. В. Хохлова // Горючесть полимерных материалов: межвуз. сб. научн. тр./ ВПИ. - Волгоград, 1987. - С. 207-222.
59. А.с. 598909 СССР, МКИ С 07 F 9/40. Фосфорсодержащий олигоэфирметакрилат в качестве полупродукта для получения негорючих полимеров и сополимеров / А.П. Хардин, О.И. Тужигов, Т.В. Хохлова. - №2400696; заявл. 26.08.1976; опубл. 25.03.1978, Бюл. № 11. - 79 с.
60. Тужигов, О.И. Эластомеры и пластики с пониженной горючестью: монография/ О. И. Тужигов [и др.]. - ВолгГТУ. - Волгоград, 2005. - 214 с.
61. Бахтина, Г.Д. Модификация ненасыщенных полиэфирных смол фосфорсодержащими олигоэфиракрилатами / Г. Д. Бахтина [и др.] // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: сб. научн. трудов / ВолгГТУ. - Волгоград. - 1995. - С. 154-158.
62. Бахтина, Г.Д. Свойства связующих для полимерных композиционных материалов с пониженной горючестью на основе ненасыщенных олигомеров и фосфорхлорсодержащих метакрилатов / Г.Д. Бахтина, А.Б. Кочнов, И.А. Новаков // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: матер. всерос. конф., посвящ. 70-летию Кемеровской обл. - Кемерово, 2012. - С. 186-189.
63. Пат. 2251550 РФ, МПК С 07 F 9/40. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов / И.А. Новаков [и др.]. - Заявл. 8.12.2003; опубл. 10.05.2005. Бюл. № 13.

64. Пат. 2284330 РФ, МПК С 07 F 9/09, 9/40. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов / И.А. Новаков, Г.Д. Бахтина, А.Б. Кочнов. - Заявл. 11.07.2005; опубл. 27.09.2006, Бюл. № 27.
65. Пат. 2447079 РФ, МПК С 07 F 9/09, С 07 F 9/40. Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов / И.А. Новаков [и др.]. - Заявл. 11.01.2011; опубл. 10.04.2012, Бюл. № 10.
66. Бахтина, Г.Д. Сополимеризация ненасыщенных полиэфиров с фосфорсодержащими мономерами / Г.Д. Бахтина, О.И. Тузиков, Н.В. Крюков // Пласт. массы. - 1987. - № 12. - С. 15-17.
67. А.с. 1210444 СССР, МКИ С 08 L 67/06/ Огнестойкая полиэфирная композиция / Ю. Н. Каргин [и др.]. - № 3742142/05; заявл. 21.05.1984; опубл. 27.06.2000, Бюл. № 18.
68. Новаков, И.А. Особенности (со)полимеризации фосфорсодержащих метакрилатов и полимерные материалы на их основе / И. А. Новаков, Г.Д. Бахтина, А.Б. Кочнов, Л.И. Греков // Панорама современной химии России. Синтез и модификация полимеров: сб. обзорных статей. - М.: Химия, 2003. - 356 с. - С. 87-108.
69. Новаков, И.А. О возможностях применения фосфорсодержащих метакрилатов для получения полимерных материалов с пониженной горючестью / И.А. Новаков [и др.] // Химическая промышленность сегодня. - 2005. - № 6. - С. 26-33.
70. Бахтина, Г.Д. Сополимеры фосфорсодержащих метакрилатов с ненасыщенным полиэфиром / Г.Д. Бахтина, Ю.В. Ветютнева, А.Б. Кочнов, И. А. Новаков // Пластические массы. - 2007. - № 6. - С. 16-19.
71. Новаков, И.А. Модифицирование полиэфирных связующих стеклопластиков фосфорсодержащими метакрилатами для снижения их горючести / И.А. Новаков, Г.Д. Бахтина, А.Б. Кочнов, Ю.В. Ветютнева, Т.А. Аникина, С.А. Шокова // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). - 2009. - Т. LIII. - № 4. - С. 35-40.
72. Бахтина, Г.Д. Сополимеры фосфорсодержащих метакрилатов с ненасыщенными олигомерами, обладающие пониженной горючестью / Г.Д. Бахтина, Ю. В. Кострюкова, А.Б. Кочнов, И.А. Новаков, К. С. Устинова // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 25-30 сент. 2011 г.). В 4 т. - Волгоград, 2011. - Т. 2. - С. 174.
73. Новаков, И.А. Сополимеризация фосфорхлорсодержащих метакрилатов с винилэфирной смолой / И.А. Новаков, Г.Д. Бахтина, А.Б. Кочнов, Т.А. Аникина, К.С. Устинова // Изв. ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2011. - С. 84-88. - (Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 8).
74. Новаков, И.А. Влияние состава сополимеров фосфорхлор- и кремнийсодержащих метакрилатов с винилэфирной смолой на их свойства / И.А. Новаков, Г.Д. Бахтина, А.Б. Кочнов, К.С. Устинова, Т.А. Рудакова // Пластические массы. - 2012. - № 11. - С. 3-6.
75. Новаков, И.А. Сополимеры винилэфирной смолы с фосфорсодержащим метакрилатом, обладающие пониженной горючестью / И. А. Новаков, Г. Д. Бахтина, А. Б. Кочнов, Т. А. Аникина, К. С. Устинова // Полимерные материалы пониженной горючести: тр. VI междунар. конф. - Вологда, 2011. - С. 50-52.
76. Бахтина, Г.Д. Фосфорхлор-, кремнийсодержащие связующие для композиционных материалов с пониженной горючестью / Г.Д. Бахтина, К.С. Устинова, А.Б. Кочнов, И.А. Новаков // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология : докл. междунар. конф. "Композит - 2013". - Саратов, 2013. - С. 38-40.
77. Электронный ресурс: <http://newchemistry.ru/printletter.php?id=5009>
78. Пат. 19519972 ФРГ, МПК С 08 К 3/30, С 09 К 21/00. Brandhemendes phosphatfreies Pulver und seine Verwendung / А.-Н. Halder. - Заявл. 31.05.1995; опубл. 6.12.1996.
79. Пат. 2405806 РФ, МПК С 09 К 21/06, С 08 L 67/06. Способ получения огнестойкого связующего для создаваемых в инфузионном технологическом процессе композиционных материалов, огнестойкое связующее и изделие / А. Е. Ушаков [и др.]. - Заявл. 04.05.2009; опубл. 10.12.2010, Бюл. № 34.
80. Пат. 2420542 РФ, МПК С08 J 5/00 (2006.01), С08L 63/00 (2006.01). Способ получения огнестойкого связующего для создаваемых в пултрузионном технологическом процессе композиционных материалов, огнестойкое связующее и изделие / А.Е. Ушаков [и др.]. - Заявл. 04.05.2009; опубл. 10.06.2011, Бюл. № 16.
81. Коробко, А.П. Повышение огнестойкости полимерных матриц путем формирования кластеров наномеди при изготовлении композиционных изделий / А. П. Коробко [и др.] // Внедрение опыта прикладных перспективных технологий авиастроения в промышленности и на транспорте: сборник статей, посвященных 10-летию образования НПП "АпАТЭК". М.: Изд-во ЦАГИ. -2001. - С. 147-149.