

$$\ddot{y} = -f(y_0)\dot{y}_0 - q(y_0) + R(\tau),$$

получим:

$$c = y\left(1 - (3/4)\gamma y^2 - W^2\right); \quad D = \mu W y\left(1 - (3/4)\gamma y^2\right).$$

Частота вынуждающей функции должна удовлетворять выражению

$$W^4 + W^2\left(1 - (3/4)\gamma y^2\right)\left(\mu^2(1 - (3/4)\gamma y^2 - 2)\right) + \left(1 - (3/4)\gamma y^2 - A^2/y^2\right) = 0.$$

Анализ соотношения между y и W показывает, что при слабом демпфировании наблюдается явление скачка амплитуды колебаний, характерное для мягких нелинейных упругих характеристик.

В системах такого типа может также соблюдаться субгармонический резонанс в некоторой области значений параметров. В этом случае частота колебаний системы будет равна частоте вынуждающей функции, уменьшенной в целое число раз.

Применение разрабатываемых систем в качестве автоматически регулируемых подвесок или опор позволит исключить использование дополнительных источников энергии. Однако это потребует разработки метода определения основных характеристик элементов системы, отсутствующего в современной научно-технической литературе.

1. Алабушев П.М. Виброзащитные системы с квазиузуловой жесткостью. – Л.: Машиностроение, 1986. – 187 с.

2. Бабаков И.М. Теория колебаний. – М.: Наука, 1968. – 559 с.

Получено 05.09.2002

УДК 541.64.678

Л.А.СУМЦОВА, канд. техн. наук, А.М.КАРАТЕЕВ, д-р хим. наук
Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"

НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОВЫШЕННОЙ ОГНЕСТОЙКОСТЬЮ

Получены новые огнестойкие полимерные композиционные материалы, содержащие в качестве антипиренов бромсодержащие мономерные фрагменты в макроцепях. В качестве реакционноспособных антипиренов использованы 2,4,6-трибромфенилmaleинимид и дибромбутендиол. Сложные бромсодержащие полиэфиры, виниловые сополимеры и алкидноуретановые олигомеры образуют сетчатые полимеры в условиях каталитического, а также холодного отверждения. Древесина, обработанная полимер (олигомерными) соединениями не воспламеняется и не горит до температуры 500-550 °С.

В новых экономических условиях резко возрос спрос на высококачественные полимерные материалы (эпоксидные, полиэфирные, полиуретановые, акриловые сополимеры и др.) для защитно-декоративных покрытий и композиций различного назначения, в том числе на материалы, обладающие специальным комплексом свойств — повышенной химстойкостью, термостойкостью, устойчивостью к перепадам температур и пониженной горючестью.

Особые требования к пониженной горючести предъявляются к покрытиям в жилищном и промышленном строительстве, для защиты транспортных средств всех видов, в том числе судостроению, электроизоляционным материалам.

Эффект огнестойкости полимерного материала достигается двумя способами:

1. Использование механического наполнения структурной сетки полимера негорючими и пламегасящими наполнителями (такими как асбест, мел, полифосфаты) или добавками, выделяющими пеногасители (пентаэритрит, жидкое стекло, борат), а также введением в состав полимера негорючих олигомеров и полимеров (ПВХ, ХВ, бромсодержащие олигомеры и др.).

2. Введение антипиреновых компонентов в структурную цепь полимера за счет взаимодействия реакционноспособных функциональных групп антипирена.

Преимущество имеет химический способ модификации, так как при этом не наблюдаются миграции антипирена на поверхность изделия и в окружающую среду в процессе эксплуатации. В качестве таких модификаторов используют соединения, включающие фосфор, азот, бор, галогены. По литературным данным предпочтение имеют соединения, содержащие бром [1].

В связи с этим нами были синтезированы бромсодержащие реакционноспособные соединения — 2,4,6 — трибромфенилмалеинимид и дибромбутендиол, содержащие ненасыщенную двойную связь и гидроксильные группы. Такие соединения способны участвовать в реакциях сополимеризации и поликонденсации. Нами усовершенствован способ синтеза 2,4,6 — трибромфенилмалеинимида и способ получения бромированного полиэфира на основе бутендиола. Содержание брома в сополимерах 15-30%, содержание брома в полиэфире 12-18% [2].

Для получения реакционноспособных олигомеров были синтезированы тройные сополимеры 2,4,6 — трибромфенилмалеинимида с виниловыми и аллильными мономерами различной функциональности (аллильный спирт, диаллиловый эфир триметилпропана и триаллиловый эфир пентаэритрита). Полученные сополимеры резко отличаются

ся по свойствам и склонности образовывать трехмерный полимер с другими олигомерами. На основе разработанных сополимеров были получены композиции и исследованы их свойства. В качестве негорючего сшивающего агента были использованы диглицидиловый эфир тетрабромдифенилолпропана, глицидиловый эфир фурфурилового спирта или метилольные производные меламина. В качестве катализаторов отверждения соли поливалентных металлов с органическими кислотами, комплексные ониевые соли типа $R_4N^+ Me Hal_{x+1}$, $R_4P^+ Me Hal_{x+1}$, где ($R - Alk, Ar$), $Me Hal_x -$ галогениды металлов Zn^{2+} , Fe^{3+} . В качестве пластификатора были использованы малеиновые аддукты полидиенов или жирных кислот, изоцианаты, полиэферы с концевыми изоцианатными группами.

Исследования показали, что при функциональности аллильных соединений больше двух резко улучшаются физико-механические и защитные свойства, что может свидетельствовать о наличии взаимопроникающих структур, образующихся за счет оксиполимеризации по аллильным двойным связям и конденсационных сшивок за счет функциональных групп модификаторов и гидроксильных групп сополимера (эпоксидные, изоцианатные, ангидридные группы). Это позволяет получить трехмерные неплавкие и не растворимые полимерные покрытия с химическими огнестойкими фрагментами в цепях сополимеров и сшивающих агентов. Температура сушки зависит от типа сшивающих агентов, катализаторов и ускорителей, и может варьироваться от 25 до 150°C. На основе дибромбутендиола были синтезированы полиэферы, включающие в состав многоатомные спирты, двухосновные кислоты и одноосновные ненасыщенные жирные кислоты. Готовый бромсодержащий полиэфир с гидроксильным числом 125-230 обрабатывался диизоцианатом при соотношении OH и NCO- групп – 1:2. В результате такой модификации были получены бромсодержащие алкидноуретановые олигомеры, отверждаемые влагой воздуха и за счет оксиполимеризации по жирнокислотным радикалам и аллильным связям сшивающего агента.

Длительность отверждения на холоде от 5 до 24 ч. Методами ДСК и ИК-спектроскопии исследованы условия и кинетика взаимодействия функциональных групп олигомера и антипирена в процессе сополимеризации 2,4,6 – трибромфенилмалеинимида со стиролом и аллильными производными, а также в процессе формирования трехмерной структуры при отверждении композиции.

Исследованы свойства композиций в сочетании с другими негорючими добавками (бромсодержащими эпоксидными смолами, моче-

вино- и меламиноформальдегидными олигомерами). Оптимизировано содержание и состав каталитических и пластифицирующих добавок.

На основании проведенных исследований установлено, что полученные полимерные бромсодержащие композиции отличаются высокими физико-механическими свойствами (прочность при ударе по У-1 40-50 кгс, прочность при изгибе по ШГ-1 – 1-3 мм, относительная твердость по МА-3 – 0,7-0,8). Полученные материалы можно отнести к классу огнестойких, о чем свидетельствуют данные таблицы.

Огнестойкость композиций в потоке нагретого воздуха

№ образца	Температура воздуха, °С	Период индукции (мин.)	Состояние образца	Коксовый остаток
1	380	15	Обильное дымообразование и вспенивание	65
2	490	180	Без дымообразования	94
3	400	50	Дымообразование	75
4	400	35	Дымообразование без возгорания	73
5	460	90	Легкое дымообразование	83
6	440	60	—	80

В таблице приведены испытания образцов сополимеров 2,4,6 – трибромфенилмалеинимида со стиролом и производные аллилового спирта, отвержденными при 150 и 25 °С.

Как следует из данных таблицы образцы устойчивы к возгоранию при температуре от 400 до 490°С, имеют длительный индукционный период до дымообразования и высокий коксовый остаток после длительной экспозиции и дымообразования (65-94%). При испытании дубовых образцов при 500-550°С на их поверхности образуется вспененный слой лака, предотвращающий возгорание древесины за счет эффекта самозатухания.

Полученные материалы могут быть рекомендованы в качестве огнестойких лакокрасочных и композиционных материалов для использования в промышленном и жилищном строительстве, покрытый для всех видов транспорта, помещений культурно-массового и общественного пользования, а также бытового назначения.

1.Праведников А.М. Полимерные материалы с пониженной горючестью. М.: Химия, 1986. – 254 с.

2.Каратеев А.М., Сумцова Л.А., Велика А.Ф., Орлов В.Д. Вогнетривка полимерна композиция. Пат. України № 30975 А. Бюл. № 7-П від. 15.12.2000 р. – 10 с.

Получено 05.09.2002