

УДК 541.64

© Евтушенко Г.Н., Евтушенко Ю.М., Симонов Д.В.
Evtushenko G., Evtushenko Yu., Simonov D.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

PROSPECTS OF DEVELOPMENT OF THE PRODUCTION OF UNSATURATED POLYESTER RESINS

Аннотация. Представлена номенклатура, характеристики и область применения ненасыщенных полиэфирных смол и компаундов производства ЗАО «Электроизолит», использующихся в качестве связующих в изготовлении коррозионностойких композиционных материалов холодного и горячего отверждения для изготовления стеклопластиковых труб и санации существующих трубопроводов, трудногорючих армированных пластиков и др. По химической природе это ортофталевые, изофталевые, терефталевые и винилэфирные смолы, смолы общего и специального назначения, химстойкие и трудногорючие, в качестве активного разбавителя использованы стирол и олигоэфиракрилат.

Annotation. Represented by the nomenclature, characteristics and scope of unsaturated polyester resins and compounds produced by CJSC Elektroizolit, used as binders in the manufacture of corrosion-resistant composite materials cold and heat-cured for the manufacture of GRP pipes and rehabilitation of existing pipelines, nonflammable reinforced plastics, etc. According to the chemical nature of this orthophthalic, isophthalic, terephthalic and vinyl ester resins, resins for general and special-purpose, chemically resistant and nonflammable, as an active diluent used styrene and oligoetheracrilat.

Ключевые слова. Перспективы развития, производство, ненасыщенные полиэфирные смолы, стеклопластиковые трубы, армированный пластик.

Key words. Prospects for the development, production, unsaturated polyester resin, fiberglass pipes, reinforced plastic.

Полиэфиры в качестве связующих широко используют в строительстве, автомобилестроении, самолетостроении, на железнодорожном и речном транспорте и в других областях промышленности.

ЗАО «Электроизолит» производит более десяти наименований ненасыщенных полиэфирных смол, а также их модификации. Основные марки смол представлены в табл. 1.

Смолы различаются по химической природе и соотношению компонентов, что позволяет получать широкий ассортимент продукции по назначению и свойствам.

Отверждение реакционноспособных олигомеров и мономеров (в основном стирола) при добавлении перекисных инициаторов предложено К. Эллисом и запатентовано в 1941 г. [1]. Образование трехмерной струк-

туры происходит в результате реакции присоединения и превращения двойных связей в простые без образования побочных продуктов. Реакция отверждения происходит с выделением тепла, которая способствует более полному протеканию процесса. При взаимодействии малеинового ангидрида (источник двойных связей) с гликолями образуются линейные полиэфиры с молекулярной массой 1000-3000 ед. [2]. Для регулирования степени ненасыщенности и получения полиэфиров с заранее заданными свойствами к малеиновому ангидриду прибавляют двухосновные кислоты или ангидриды: фталевый ангидрид, изофталевую кислоту, адипиновую кислоту, диметилтерефталат, хлорэндиковый ангидрид и др.

Потребность в полиэфирных смолах определяется в основном масштабами производства стеклопласти-

Евтушенко Галина Николаевна – кандидат биологических наук, начальник лаборатории научно-технического центра ЗАО «Электроизолит», тел. (916)207-33-72;

Евтушенко Юрий Михайлович – доктор химических наук, начальник научно-технического центра ЗАО «Электроизолит»;

Симонов Дмитрий Валентинович – технический директор ЗАО «Электроизолит».

Evtushenko, Galina – PhD, head of laboratory of science and Technology center JSC «Elektroizolit», tel. (916) 207-33-72;

Evtushenko Yur – doctor of science, head of science and Technology center JSC «Elektroizolit»;

Simonov, Dmitry – technical director of JSC «Elektroizolit».

ков [3]. В настоящее время ежегодное производство полиэфирных ненасыщенных смол в мире достигло несколько миллионов тонн.

В состав ненасыщенных полиэфирных смол при переработке вводят несколько основных компонентов: ускоритель, наполнитель (при необходимости) и активатор. В зависимости от области применения в композициях используют разные типы полиэфирных смол: ортофталевые, терефталевые, изофталевые, бисфенольные и др. Каждый тип имеет свои преимущества и недостатки, и композиты на их основе имеют разную химическую стойкость (табл. 2). Основным критерием выбора той или иной смолы являются условия эксплуатации

композиционного материала.

Композит состоит из полимерной матрицы, армированной волокнами или другими укрепляющими материалами. Неармированные эластичные смолы используют в изготовлении стержней для пуговиц (НПС-9112 и НПС-9112 «О»), в качестве мебельного покрытия, в автомобильных шпатлевках (НПС-9107 и НПС-9108). Их добавляют к жестким смолам общего назначения, что уменьшает хрупкость изделий и упрощает переработку, снижая разрушающее действие процесса прессования (например, к смоле НПС-9101 иногда добавляют смолу НПС-9112).

Смола общего назначения ПН-1 благодаря доступности и хорошей стойкости для некоррозионного

Таблица 1

Типы смол по химической природе

Тип	Наименование
Ортофталевые	ПН-1, НПС-9101, НПС-9112, НПС-9112 «О»; ПН-609-21М (на олигоэфиракрилате ТГМ-3); ПН-1УТ – предускоренная и тиксотропированная; НПС-9155УТГ – предускоренная, наполненная для трудногорючих композитов; НПС-9177 – предускоренная, наполненная для трудногорючих композитов в РТМ-технологии
Ортофталевые модифицированные	НПС-9107, НПС-9108
Терефталевые	НПС-9119
Изофталевые	НПС-9501, НПС-9502 НПС-9501Т – тиксотропированная
Эпоксивинилэфирные	ЭВС-9133

Таблица 2

Характеристика смол по химической природе

Тип	Характеристика
Смолы общего назначения на основе фталевого ангидрида	Низкая стоимость; подверженность растрескиванию и образованию трещин; низкая химстойкость (для некоррозионного применения); низкая термостойкость
Смолы на основе изофталевой кислоты	Жесткость, высокое относительное удлинение при разрыве; устойчивость к растрескиванию; умеренная химстойкость (хорошая кислотостойкость); хорошая атмосферостойкость; оптимальное соотношение прочности и веса; более высокая термостойкость
Эпоксивинилэфирные и бисфенольные смолы	Высокое относительное удлинение при разрыве; устойчивость к растрескиванию; высокая химстойкость (хорошая щелочестойкость); высокая термостойкость

применения является базовой для изготовления предускоренной и тиксотропированной смолы ПН-1УТ и смол НПС-9155УТГ и НПС-9177УТГ для трудногорючих композитов. Смола НПС-9155УТГ содержит как неорганические, так и органические антипирены. В соответствии с ГОСТ 12.1.044-89 по пожарной безопасности смолу относят:

- по группе горючести – трудногорючая;
- по индексу распространения пламени – медленно распространяющийся.

Смола НПС-9177УТГ содержит неорганические и органические, твердые и жидкие антипирены и используется в РТМ-технологии.

Смола марки НПС-9101 на ортофталевой основе повышенной прочности используется для получения полимербетонов, искусственного камня и др.

Для получения упругих смол с высокой молекулярной массой вместо фталевого ангидрида используют изофталевую кислоту. Эти смолы используют для изготовления деталей автомобилей, самолетов, стеклопластиковых труб. Смолу НПС-9502 с высокой реакционной способностью и невысокой вязкостью используют для изготовления атмосферостойких препрегов, пресс-материалов, в пултрузии [4]. Смола НПС-9501 и ее тиксотропированная модификация НПС-9501Т характеризуются средней реакционной способностью, модификация НПС-9501ТМ характеризуется пониженным экзотермическим пиком и средней реакционной способностью.

В винилэфирной смоле ЭВС-9133 содержатся только две сложноэфирные группы в молекуле, что обеспечивает отличную химическую стойкость и устойчивость к гидролизу по сравнению с обычными полиэфирными смолами [5].

При использовании композитов в агрессивных средах необходимо учесть внутренние и внешние условия, механические нагрузки, конструкцию, тип армирования, влияние наполнителей и пигментов, качество изготовления химически стойкого защитного слоя и конструкционного слоя, а также основные факторы, определяющие эксплуатационные свойства композитов: вид смолы; вид волокна и связующего; содержание волокна в ламинате; качество ламината; степень отверждения (постотверждения); концентрацию химической среды; температуру эксплуатации; характер воздействия нагрузок; расчетный срок службы и характер воздействия внешней среды.

Коррозионная стойкость стеклопластиков, изготовленных с применением изофталевых и винилэфирных смол, подтверждена независимыми исследования-

ми и успешным использованием их в различных химических средах [4, 5, 6]. Практический опыт дополнен сравнительной оценкой поведения отвержденных образцов изофталевой, терефталевой и эпоксивинилэфирной неармированных смол в некоторых химических средах в лабораторных условиях.

Проведены сравнительные испытания стойкости неармированных смол НПС-9502, НПС-9119, ЭВС-9133 к действию химических сред при температурах $(23\pm 2)^\circ\text{C}$, $(40\pm 2)^\circ\text{C}$, $(60\pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 7 суток. Испытания проводили и оценивали в соответствии с ГОСТ 12020-72 по изменению внешнего вида, массы и линейных размеров (табл. 4).

Ненасыщенные полиэфирные изофталевые смолы производства ЗАО «Электроизолит» используют в производстве стеклопластиковых труб и санации существующих трубопроводов бестраншейным методом, для изготовления других коррозионностойких композитов.

Стеклопластиковая труба для водоснабжения, полученная методами нанесения и намотки, состоит из трех слоев. Внутренний слой (лайнер) толщиной $(0,8-1,2)$ мм изготавливают из стекловуали и смолы, устойчивой к абразивному истиранию, химической коррозии, обеспечивающей гладкую поверхность. Для решения этой проблемы рекомендуется модификация смолы НПС-9502/38 и НПС-9501.

Структурный несущий слой задает механические свойства, устойчивость к нагрузкам почвы, потока, к внешнему и внутреннему давлению. Структурный слой образуется путем нанесения и непрерывной намотки на не полностью отвержденный слой лайнера полиэфирной смолы с ускорителем (ПН-1, ПН-1УТ, НПС-9101), отвердителя, стекловолокна, рубленых волокон, кварцевого песка. Толщина слоя зависит от параметров трубы. Наружный слой трубы имеет толщину не менее $0,2$ мм, пропитывается коррозионностойкими изофталевыми смолами (НПС-9501ТМ, НПС-9502/38), содержащими добавки для защиты покрытия от ультрафиолетового излучения.

Стеклопластиковые трубы на полиэфирных связующих эксплуатируются при температуре до 90°C и давлении до 32 атм. и используются в основном для водоснабжения. Для работы в условиях высокого давления и температуры до 130°C изготавливают трубы с использованием винилэфирной смолы (ЭВС-9133) или эпоксидных смол. Стеклопластиковые трубы больших диаметров на основе полиэфирных изофталевых смол дешевле, чем на основе винилэфирных и эпоксидных смол.

Преимущества использования стеклопластиковых труб в водоочистке и для сточных вод на основе изофта-

Результаты испытаний отвержденных неармированных полиэфирных смол марок НПС-9502, НПС-9119, ЭВС-9133 по определению стойкости к действию химических сред (40±2)°С в течение 7 суток (стандартные условия)

Измеряемый показатель	Среда	НПС-9502		НПС-9119		ЭВС-9133	
		По величине и знаку	Оценка	По величине и знаку	Оценка	По величине и знаку	Оценка
Изменение массы образца	Дист. вода	+0,78 %	Отл.	+ 0,52 %	Отл.	+ 0,57 %	Отл.
	NaOH, 10%	- 0,95 %	Отл.	- 2,0 %	Хор.	+ 0,10 %	Отл.
	NaHCO ₃ , 10%	+ 0,23 %	Отл.	+ 0,1%	Отл.	+ 0,68 %	Отл.
	H ₂ SO ₄ , 10%	+ 0,77 %	Отл.	+ 0,64 %	Отл.	+ 0,56 %	Отл.
	HCl, 10%	+ 0,54 %	Отл.	+ 0,47 %	Отл.	+ 0,49 %	Отл.
	Бензин	- 0,21 %	Отл.	- 0,14 %	Отл.	- 0,14 %	Отл.
Изменение линейных размеров	Дист. вода	0	Отл.	0	Отл.	0	Отл.
	NaOH, 10%	0	Отл.	- 0,10 %	Отл.	+ 0,20 %	Отл.
	NaHCO ₃ , 10%	+ 0,12 %	Отл.	+ 0,10 %	Отл.	0	Отл.
	H ₂ SO ₄ , 10%	+ 0,16 %	Отл.	0	Отл.	+ 0,16 %	Отл.
	HCl, 10%	0	Отл.	0	Отл.	0	Отл.
	Бензин	0	Отл.	0	Отл.	0	Отл.
Изменение внешнего вида	Дист. вода	М		М		М	
	NaOH, 10%	F		F		F	
	NaHCO ₃ , 10%	O		O		O	
	H ₂ SO ₄ , 10%	O		O		M	
	HCl, 10%	F		O		M	
	Бензин	O		O		O	

Примечание: 1. Стойкость образцов смол по изменению массы оценивали следующим образом: отличная – при изменении веса не более ±2 %; хорошая – при изменении веса от + 2 % до + 14 % и от - 2 % до - 3 %; удовлетворительная – при изменении веса от + 14 % до + 19 % и от - 3 % до - 4 %.

2. Изменение внешнего вида образцов по ГОСТ 12020-72 оценивали визуально и обозначали следующим образом: O – без изменений; F – незначительные изменения; M – умеренные изменения.

левых полиэфиров по сравнению с традиционными материалами состоят в более высоких характеристиках (отсутствие коррозии, малая потеря тепла, теплостойкость), а также в снижении расходов по установке (меньший вес) и обслуживанию (не требуется покраска и др.) [7].

При ремонте трубопроводов бестраншейным методом гибкий «рукав» на основе нетканого материала с полиуретановым покрытием пропитывают полиэфирными смолами НПС-9501Т, НПС-9501ТМ, НПС-9502 (небольшие диаметры), смолой ЭВС-9133 и смесью пероксидов, отверждающих связующее при повышенных температурах. Комплексный рукав размещают внутри дефектного трубопровода, под давлением подают теплоноситель (пар, горячая вода), «рукав» плотно прижимается к

стенкам трубы и отверждается, образуя прочную коррозионностойкую оболочку.

На основе ненасыщенных олигоэфиримидов разработаны и производятся электроизоляционные термостойкие пропиточные компаунды марок Элпласт 155ИД, Элпласт 180ИД, Элпласт 220ИД [8]. В качестве активного разбавителя используется диметакриловый эфир триэтиленгликоля, разработаны модификации этих компаундов на основе стирола, винилтолуола и диаллилфталата [9-12].

Исходя из наметившихся в последнее время тенденций по повышению эксплуатационных характеристик композиционных материалов на основе ненасыщенных полиэфирных смол, в частности теплостой-

кости и термостойкости, наиболее перспективным направлением представляется модификация молекулярной структуры ненасыщенных полиэфиров азотсодержащими гетероциклическими фрагментами, а именно имидами, изоциануратными, бензоксазольными, окса-

диазольными и др. Другим важным направлением является разработка ненасыщенных полиэфирных смол для трудногорючих композиционных материалов, в том числе, изготавливаемых по RTM-технологии.

Литература

1. Ellis C., U.S. Patent 2, 255, 313, September 9, 1941, appl. August 6, 1937 (Ellis-Foster).
2. Седов ЛН.//Химия и технология полимеров. М. 1966, № 2, с 17.
3. Штопорова ТИ, Быкова ТН. Развитие производства полиэфирных смол.// Пластмассы. М. 1987, № 7, с. 5-7.
4. Шрагин А.С., МИ. Рудич, НА. Громова. Коррозионно-стойкие ненасыщенные полиэфирные смолы производства ЗАО «Электроизолит» и их применение для изготовления композиционных материалов. // Электротехника. М. 1997, № 12, с. 23-26.
5. Сорина Т.Г., Поляков Д.К., Коробко А.П., Пенская Т.В. Винилэфирные смолы для пултрузионной технологии. // Электротехника. М. 2002, № 4, с. 49-51.
6. Chemical resistance of orto-vs. isophtalate polyesters// Bulletin IP-96, AMOCO Chemical Co., Chicago. 1995.
7. Make corrosion resistant unsaturated polyesters with Amoco IPA// Bulletin IP-86b, AMOCO Chemical Co., Chicago. 1992.
8. Сидоренко К.С., Евтушенко Ю.М., Комарова В.К., Биржин А.П., Лебедев В.И. Патент РФ № 2294345. Опубл. 27.02.2007. Бюлл. № 6.
9. Сидоренко К.С., Евтушенко Ю.М., Биржин А.П., Комарова В.К. Новое поколение пропиточных компаундов. // Электротехника. М. 2002, № 4, с. 44-49.
10. Евтушенко Ю.М., Биржин А.П., Комарова В.К., Сидоренко К.С. Пропиточные составы. // Электротехника. М. 2002, № 8, с. 20-26.
11. Биржин А.П., Яценко С.А., Иванов В.В., Евтушенко Ю.М. Новые электроизоляционные материалы ЗАО «Электроизолит» при изготовлении и ремонте электрических машин.// Труды VI международного симпозиума «Элмаш-2006». М. 2006, Т. 2, с. 195-201.
12. Яценко С.А., Евтушенко Ю.М., Иванов В.В., Сидоренко К.С. Современные компаунды для пропитки обмоток электрических машин и аппаратов.// Тезисы докладов IV международной научно-технической конференции «Электрическая изоляция-2006». Санкт-Петербург. 16-19 мая 2006, с. 116-117

Материал поступил в редакцию 30. 09. 2010 г.