

УДК 678.975

М. А. Костюченко, аспирант (БГТУ);**М. М. Ревяко**, профессор, доктор технических наук (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО АНТИПИРЕНА НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ И ГОРЕНИЕ АРМИРОВАННОГО СТЕКЛОВОЛОКНОМ ПОЛИАМИДА-6

Изучен механизм огнезащитного действия смеси триазинового соединения и красного фосфора в полимерных композициях на основе полиамида-6, армированных стекловолокном. Полученные ИК-спектры коксоподобного остатка свидетельствуют о взаимодействии красного фосфора с полиамидом-6 в процессе горения, что приводит к карбонизации поверхности полимера. Плотный карбонизированный слой затрудняет доступ горючих газов к нетронутым слоям полимера, а также играет роль термического барьера. Триазиновое соединение способствует снижению концентрации горючих газов в зоне горения.

Mechanism of flame-retardant action of the mixture of triazine compound and red phosphorous in glass fiber reinforced polyamide-6 has been studied. Derived infrared spectra of char indicate of the interaction between red phosphorous and polyamide-6, that results in polymer surface carbonization. Compact carbonized layer protects virgin polymer layers from fuels and also acts as thermal barrier. Triazine compound leads to dilution of the fuels in combustion zone.

Введение. Горение полимеров представляет собой сложный физико-химический процесс, включающий как химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимера в конденсированной фазе, так и химические реакции превращения и окисления газовых продуктов. Достоверную информацию о характеристиках высокотемпературного разложения конденсированных веществ дает метод линейного пиролиза, заключающийся в одномерном распространении фронта реакции термического разложения вещества под влиянием внешнего источника тепла. Согласно работе [1] кинетические параметры, полученные при термическом анализе разложения полимеров при более низких температурах и при линейном пиролизе, хорошо согласуются. Термогравиметрический анализ полимерной композиции может дать представление о механизме действия того или иного антипирена и дополнить результаты стандартных экспериментальных методик определения горючести.

Используемые в настоящее время антипирены представлены широким классом различных химических соединений, действующих в газовой или конденсированной фазе. Так как объем использования галогенсодержащих антипиренов существенно ограничен рядом европейских директив, одним из актуальных направлений в создании трудновоспламеняемых полимерных компаундов является разработка не содержащих галогены материалов.

Ранее сообщались данные по изучению термической деструкции и горения огнезащитных систем на основе полиамида-6 (ПА-6) и добавок различных солей меламина [2]. Меламин сублимируется эндотермически, что при-

водит к снижению концентрации горючих газов в зоне горения. В конденсированной фазе меламина подвергается эндотермической самоконденсации с выделением аммиака и образованием термостабильного остатка (8% мас.) при 450°C. Таким образом, уже при введении 15% мас. меламина в ПА-6 достигается высшая категория стойкости к горению V-0 согласно методике UL 94. Однако в армированном стекловолокном ПА-6 применение триазинового антипирена позволяет достичь лишь категории стойкости к горению V-2 [3].

Одним из эффективных антипиренов для ПА-6, в том числе армированного стекловолокном, является красный фосфор. Из исследований композиций ПА-6 с красным фосфором [4] по определению кислородного индекса и индекса закиси азота, которые в данном случае имеют параллельные тенденции изменения, следует, что имеет место механизм действия в конденсированной фазе. Красный фосфор при нагревании в инертной атмосфере взаимодействует с полиамидом с образованием фосфорных эфиров, что катализирует процессы дегидратации пиролизирующегося полимерного субстрата и приводит к его карбонизации.

В работе [5] сообщается о комбинированном механизме действия азотфосфорсодержащего органического антипирена в армированном стекловолокном ПА-6. Антипирен действует как в газовой, так и конденсированной фазах, что позволяет получить материал с категорией стойкости к горению V-0 согласно методике UL 94.

Основная часть. Целью данной работы является исследование влияния на процесс

термоокислительной деструкции ПА-6 выбранного антипирена, а также механизма его огнезащитного действия. Исследуемые полимерные композиции получены на основе ПА-6, выпускаемого ПТК «Химволокно» ОАО «Гродно Азот» по ТУ РБ 500048054.009-2001. Армирующим компонентом является стекловолокно Е-типа с диаметром филамента 13 мкм и линейной плотностью 2400 текс. Образец № 1 представляет собой ПА-6, армированный стекловолокном, и не содержит антипирена. В образцах № 2–5 в качестве замедлителя горения используется антипирирующая добавка «АП6-1», представляющая собой смесь 1,3,5-триазин-2,4,6-триамина (меламин) и красного фосфора. В табл. 1 представлен массовый состав исследуемых полимерных композиций.

Таблица 1
Массовый состав композиций, %

Номер образца	ПА-6	Стекловолокно	АП6-1	Углерод технический
1	69,5	30,0	–	0,5
2	55,5	30,0	14,0	0,5
3	52,5	30,0	17,0	0,5
4	49,5	30,0	20,0	0,5
5	46,5	30,0	23,0	0,5

Образцы полимерных композиций были получены методом экструзии на двухшнековом экструдере с однонаправленными зацепляющимися шнеками ($L / D = 50$), диаметр шнека 52 мм, частота вращения шнеков $7,25 \text{ с}^{-1}$, температура по зонам экструдера: 215; 245; 250; 250; 240; 250; 240; 240; 255; 265; 270°C.

Стойкость к воздействию небольших источников воспламенения оценивалась по показателю «Категория стойкости к горению» согласно ГОСТ 28157–89 (метод Б) на тестовых брусках длиной 125 мм и толщиной 4,0 и 1,6 мм.

Процесс термической деструкции изучен методом термогравиметрического анализа на приборе TGA/DSC1 фирмы Mettler Toledo при следующих условиях: атмосфера – воздух, скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, нагрев осуществлялся в диапазоне 30–500°C. Методом ИК-спектроскопии был исследован состав исходного образца № 5 и твердого остатка, отобранного на стадии потери 50 и 75% массы исходного образца в процессе термического анализа. Испытания проводились на ИК-Фурье спектрометре Nexus фирмы Thermo Nicolet в интервале частот 400–4000 см^{-1} .

Поверхность образцов после испытаний стойкости к горению по ГОСТ 28157–89

изучена с помощью метода сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM-5610 LV.

При отсутствии антипирена в ПА-6, армированном отрезками стекловолокна, наблюдается интенсивное горение и каплепадение полимера (табл. 2). Высокая горючесть образца № 1 обусловлена тем, что наличие стекловолокна в объеме полимера приводит к капиллярной подаче деструктировавшего полимера в зону горения и интенсификации горения. С введением антипирирующей добавки «АП6-1» характер горения меняется: полимер быстрее затухает после удаления источника пламени, образующийся на поверхности карбонизированный слой препятствует каплепадению.

Таблица 2
Стойкость к горению полиамидных композиций

Показатель	Номер образца				
	1	2	3	4	5
Испытания брусков толщиной 4,0 мм					
Категория	н. с.	н. с.	н. с.	ПВ-0	ПВ-0
$t_{\text{общ}}, \text{с}$	569	367	128	5	5
n	5	1	0	0	0
Испытания брусков толщиной 1,6 мм					
Категория	н. с.	н. с.	V-2	V-1	V-0
$t_{\text{общ}}, \text{с}$	256	142	95	62	6
n	5	3	1	0	0

Примечание: $t_{\text{общ}}$ – суммарное время горения серии из пяти брусков, n – количество брусков, которые подождли хлопчатобумажный индикатор, н. с. – не соответствует категории стойкости к горению.

На термогравиметрической кривой образцов № 2–5 наблюдается две ступени потери массы (рис. 1).

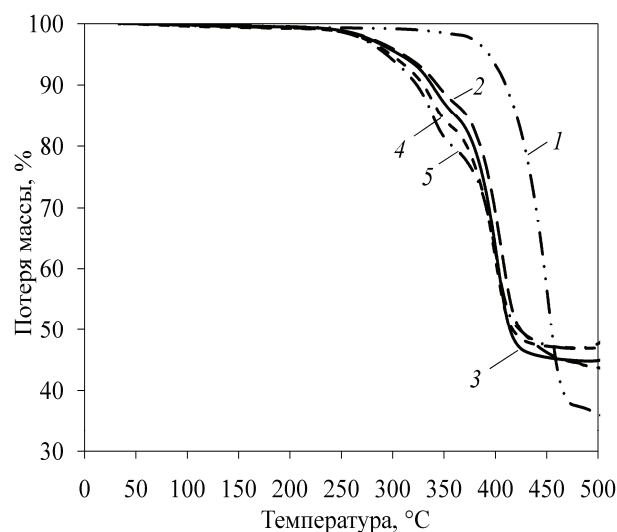


Рис. 1. Термогравиметрические кривые: 1 – образца № 1; 2 – образца № 2; 3 – образца № 3; 4 – образца № 4; 5 – образца № 5

Первая ступень потери массы обусловлена сублимацией меламина, которая начинается в интервале температур 300–310°C [6]. С увеличением содержания антипирена в полимерной композиции сублимация меламина происходит при более низких температурах. На второй ступени происходит деструкция самого полимера, при этом процесс протекает при более низкой начальной температуре в сравнении с чистым стеклонаполненным ПА-6, что говорит о негативном воздействии антипирена на термическую стабильность полимера.

На рис. 2 представлена структура поверхности образцов № 2–5 после воздействия пламени. При содержании антипирена 20–23% мас. карбонизированный слой становится более плотным и эффективно препятствует диффузии горючих газов к нетронутому полимеру, а также играет роль термического барьера. Худшие барьерные свойства у образцов № 2 и 3 по причине пористой структуры карбонизированного слоя.

Вероятно, в образцах с меньшим содержанием антипирена преобладает механизм действия меламина в газовой фазе путем сублимации, а красного фосфора недостаточно, чтобы предотвратить каплепадение и способствовать эффективной карбонизации поверхности.

Исходный образец № 5 показал характеристичные полосы поглощения меламина 3469, 3418, 3130, 1437, 1020 и 814 см^{-1} (рис. 3). За исключением полос поглощения 2933 и 2859 см^{-1} , обусловленных валентными колебаниями С–Н связей в алифатической цепи ПА-6, остальные характеристичные полосы 3323 см^{-1} (валентные колебания N–H связей), 1651 см^{-1} (амид I) и 1551 см^{-1} (амид II) перекрываются с сильными полосами поглощения меламина. ИК-спектры твердых остатков образца № 5 схожи со спектром чистого ПА-6, что говорит о сублимации меламина. Часть меламина остается в твердом остатке (полоса поглощения 814 см^{-1}), что обусловлено наличием 1,3,5-триазинового кольца. Вероятно, оставшийся в полимерной композиции меламина подвергается реакции самоконденсации. В твердом остатке обнаружены нитрильные концевые группы (2245 см^{-1}), образованные в ходе дегидратации первичных амидных групп ПА-6.

Появились новые полосы поглощения, характерные для эфиров фосфорной кислоты: 982 см^{-1} (валентное колебание P–O связи) и 1074 см^{-1} (валентное колебание P–O–C связи). Вероятно, радикалы, образующиеся при разрыве полимерных цепей красного фосфора, выборочно реагируют с атомами кислорода ПА-6 с образованием эфиров фосфорной кислоты, что

приводит к образованию карбонизированного негорючего слоя на поверхности полимера.

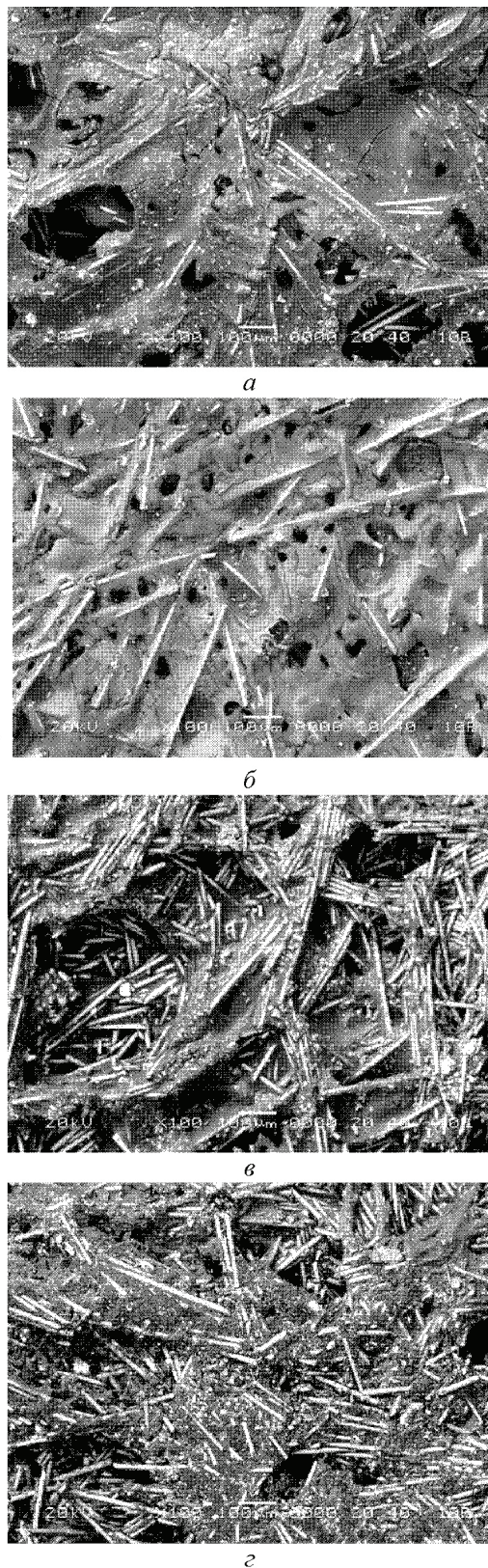


Рис. 2. Структура поверхности образцов после воздействия пламени:
а – образца № 2; б – образца № 3;
в – образца № 4; г – образца № 5

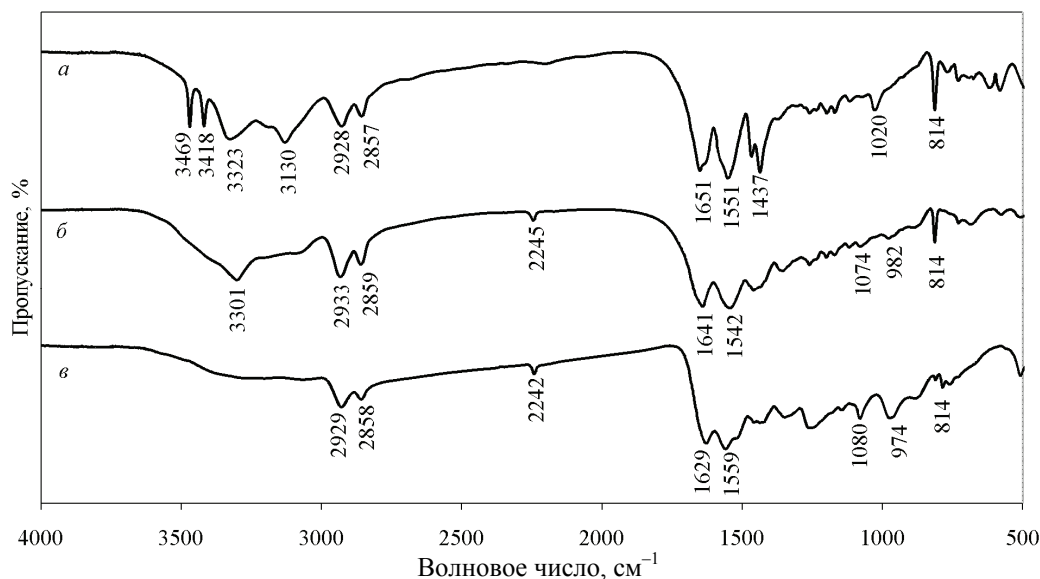


Рис. 3. ИК-спектры:

а – исходного образца № 5; б – 50% потери массы образца № 5; в – 75% потери массы образца № 5

Заключение. Содержание антипирена «АП6-1» 20–23% мас. позволяет снизить общее время горения до 5 с в сравнении с чистым стеклонаполненным ПА-6, для которого характерно горение в течение 569 с. Образование негорючего карбонизированного слоя на поверхности горящего полимера препятствует каплепадению. У образца № 1, представляющего собой чистый стеклонаполненный ПА-6, все пять брусков подождли хлопчатобумажный индикатор. Полностью отсутствует каплепадение у образца № 5, что делает его пожаробезопасным, так как во время горения не будет происходить разбрызгивания горящих капель полимера.

При нагреве материала в атмосфере воздуха до 500°C в интервале температур 240–380°C наблюдается сублимация меламин. Вероятно, и во время горения полимерной композиции меламин сублимируется, снижая концентрацию горючих газов.

Наличие полос поглощения 982 и 1074 см⁻¹, характерных для Р–О и Р–О–С связей подтверждает действие красного фосфора в конденсированной фазе путем образования эфиров фосфорной кислоты и дальнейшей карбонизацией поверхности полимера.

Таким образом, комбинированный антипирен «АП6-1» действует одновременно в газовой и конденсированной фазах и является эффек-

тивной огнезащитной системой для стеклонаполненного ПА-6.

Литература

1. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 482 с.
2. Effect of melamine and its salts on combustion and thermal decomposition of polyamide 6 / S. V. Levchik [a. o.] // *Fire and Materials*. 1997. Vol. 21. P. 75–83.
3. Interfacial interactions and flammability of flame-retarded and short fiber-reinforced polyamides / O. G. Huseyin [a. o.] // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2009. Vol. 48. P. 1046–1054.
4. Mechanistic study of combustion performance and thermal decomposition behaviour of nylon 6 with added halogen-free fire retardants / S. V. Levchik [a. o.] // *Polymer Degradation and Stability*. 1996. Vol. 54. P. 217–222.
5. Chen Y., Wang Q. Preparation, properties and characterization of halogen-free nitrogen-phosphorous flame-retarded glass fiber reinforced polyamide 6 composite // *Polymer Degradation and Stability*. 2006. Vol. 91. P. 2003–2013.
6. Weil E., Choudhary V. Flame-Retarding Plastics and Elastomers with Melamine // *Journal of Fire Sciences*. 1995. Vol. 13. P. 104–126.

Поступила 21.02.2014