

УДК 678.675'126

М. А. Кляхина, магистрант (БГТУ); М. М. Ревяко, профессор (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОМПАУНДИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ТРУДНОГОРЮЧЕГО СТЕКЛОПОЛНЕННОГО ПОЛИАМИДА-6

Статья посвящена проблемам переработки бромсодержащих антипиренов при получении трудно воспламеняемых стеклонаполненных композиций на основе полиамида-6. Основные проблемы – преждевременное разложение декабромдифенилоксида в экструдере и последующая деструкция полимера – рассмотрены при двухстадийном и одностадийном способе получения. Исследовано влияние технологии получения материалов на поведение при горении полимера и его основные физико-механические свойства, а также на распределение армирующих компонентов в полимерной матрице.

Article is devoted processing problems of bromine-based flame-retardants at production of flame-retarded glass fiber reinforced compositions on the basis of polyamide-6. The basic problems: premature decomposition of decabromodiphenyloxide in the extruder and the subsequent polymer degradation, – are considered at a two-stage and one-stage way of production. Influence of technology of reception of materials on burning behavior of polymer and its basic physical-mechanical properties, and also on distribution of reinforcing components in the polymeric matrix is investigated.

Введение. С каждым годом возрастает использование огнезащищенных полиамидов для изготовления деталей и изделий в автомобильной и электротехнической промышленности.

Горение полимеров представляет собой сложную совокупность многостадийных физико-химических превращений, происходящих в конденсированной и газообразной фазах, а также на поверхности их раздела. Приводимые в литературе [1] схемы горения полимерных материалов имеют общий характер: они выделяют основные факторы, определяющие протекание процесса, и указывают на существование тесной взаимосвязи между этими факторами. Общей чертой большинства схем горения (рис. 1) является замыкание процесса в цикл с помощью так называемого обратного теплового потока от пламени к материалу, которым связаны два основных химических процесса – термическое разложение полимеров и горение продуктов деструкции.

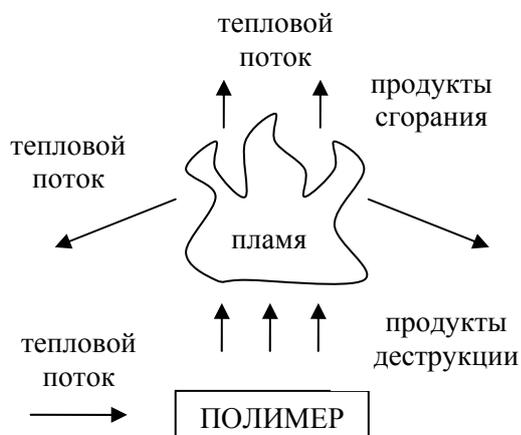


Рис. 1. Схема процесса горения полимера

В атмосфере сухого инертного газа термическая деструкция алифатических полиамидов

начинается при температурах выше 300°C. Основным процессом является деполимеризация по конечным звеньям по реакциям внутримолекулярного ацидолиза и аминоллиза с отщеплением циклических мономеров. При высоких температурах возрастает роль радикальных процессов, возможны реакции сшивания и циклизации, которые, однако, не приводят к заметному коксообразованию.

При горении алифатических полиамидов наблюдается интенсивное каплепадение. При вводе наполнителя в алифатические полиамиды (например, стекловолокно, минеральный наполнитель) каплепадение при горении полимера уменьшается, однако время горения образца возрастает, в результате чего необходимость снижения горючести может оказаться больше, чем в случае других материалов [2].

Существует большое количество антипиренирующих систем для снижения горючести алифатических полиамидов, в частности полиамида-6. Согласно приведенным исследованиям [3], из используемых антипиренов 58% составляют галогенсодержащие соединения и 42% безгалогеновые системы, из них 22% – красный фосфор и его соединения, 16% – цианурат меламина и 4% – гидроксид магния $Mg(OH)_2$.

Галогенсодержащие антипирены могут быть классифицированы [3] по химической природе на:

- галогенсодержащие парафины;
- хлорсодержащие ациклические соединения;
- хлор- и бромсодержащие ароматические соединения.

Бромсодержащие соединения эффективнее хлорсодержащих в полиамидах, как и в других полимерах. Предпочтительно использование бромароматических соединений. Можно получить материал с КИ > 27% при введении в полиамид декабромдифенила и декабромдифенилоксида в

количествах, обеспечивающих содержание брома в смеси 5–10 мас. % в сочетании с триоксидом сурьмы или смесью оксидов или солей металлов [2]. Основные свойства некоторых бромсодержащих ароматических соединений приведены в табл. 1 [4].

Таблица 1
Свойства некоторых бромсодержащих антипиренов

Наименование	Содержание брома, %	T _{пл} , °С	ТГА 5% потеря массы, °С	Применение
Декабромдифенилоксид	83	305	362	УПС, ПЭ, ПП, ПБТФ, ПА-6
Октабромдифенилоксид	79	70–150	304	УПС, АБС
Тетрабромбисфенол А	58,5	181	305	АБС, ЭС

Механизм действия синергической смеси брома и сурьмы может осуществляться как в конденсированной, так и в газовой фазе. Однако в данном случае процессы, замедляющие горение полимера, происходят преимущественно в газовой фазе [4]. Во время горения композиции «полимер + декабромдифенилоксид + Sb₂O₃» выделяется бромоводород HBr, который реагирует с треокистью сурьмы Sb₂O₃, образуя SbBr₃ или SBOBr. Образующийся в ходе реакции SBOBr, являющийся сильной кислотой Льюиса, действует в конденсированной фазе, способствуя разрыву связей C–Br. В газовой фазе бромид сурьмы (III) SbBr₃ вступает в реакцию с атомарным водородом, образуя HBr, SbBr, SbBr₂ и Sb. Сурьма в свою очередь реагирует с атомарным кислородом, водой и гидроксильными радикалами, образуя SbOH и SbO, что способствует уменьшению концентрации атомов водорода в зоне горения. SbBr₃ вступает в реакцию с водой, образуя SbOH и HBr. Твердые вещества Sb и SbO катализируют процесс рекомбинации радикалов H[•]. Считается, что галогениды сурьмы также способны задерживать галогены в зоне пламени, таким образом повышая их концентрацию. С другой стороны, галогениды сурьмы могут вызывать эффект «одеяла», препятствуя проникновению кислорода к поверхности горящего полимера.

В процессе получения путем компаундирования трудногорючего полимера может возникнуть ряд проблем, одной из которых является высокая чувствительность бромсодержащего антипирена (декабромдифенилоксида) к

условиям переработки (оборудование, технологические параметры).

Основная часть. Целью данной работы является определение влияния технологических параметров получения трудногорючего стеклонаполненного материала на основе полиамида 6 на его конечные свойства. В качестве замедлителя горения используется антипирен марки «Прайд» (ООО «Производственная фирма «Прайд» г. Новополоцк, ТУ ВУ 300042543.011-2008). Антипирен «Прайд» представляет собой синергическую смесь на основе декабромдифенилоксида и оксида металла (треокиси сурьмы). Соотношение компонентов смеси фирмой-производителем не разглашается.

– образцы материалов были получены методом высокоскоростной экструзии на следующем оборудовании:

Образцы № 1 и № 2 – двухшнековый экструдер с однонаправленными зацепляющимися шнеками (L / D = 36), диаметр шнека 67 мм, частота вращения шнека 300 об/мин, температура по зонам экструдера: 260-255-235-215-215-215-220-220-230°C;

– образец № 3 – двухшнековый экструдер с однонаправленными зацепляющимися шнеками (L / D = 50), диаметр шнека 52 мм, частота вращения шнека 450 об/мин, температура по зонам экструдера: 235-235-235-235-230-225-230-225-225-230-245°C.

В табл. 2 представлен массовый состав композиций.

Таблица 2
Массовый состав композиций

Компонент	Образец		
	№ 1	№ 2	№ 3
ПА6-210/310	17%	65%	65%
Антипирен	13%	13%	13%
Стеклоровинг	–	20%	–
Стекловолокно рубленое	–	–	20%
Полуфабрикат: ПА6-210/310, наполненный 30% стекловолокна	68%	–	–
Irganox 1098	2%	2%	2%

В ходе работы тестировались следующие свойства полученных образцов:

– категория стойкости к горению (ГОСТ 28157-89);

– массовая доля наполнителя (стекловолокна) – метод выжигания при 600°C;

– показатель текучести расплава (ГОСТ 11645-73);

– ударная вязкость по Шарпи без надреза (ГОСТ 4647-80);

– изгибающее напряжение при максимальной нагрузке (ГОСТ 4648-71);

– прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве (ГОСТ 11262-80).

Таким образом, технологии получения трех образцов материала, имеющего одинаковую рецептуру, различны. В случае *образца № 1* имела место двустадийная схема получения через стеклонаполненный полуфабрикат. В случае *образца № 2* – одностадийная схема с вводом ровинга стеклянных нитей при тех же технологических параметрах, что и для образца № 1. *Образец № 3* был получен на экструдере с большим значением L / D и иными технологическими параметрами по одностадийной схеме с вводом рубленого стекловолокна.

Результаты тестирования опытных образцов приведены в табл. 3.

Также было проведено исследование поверхности сечения по месту разрушения после воздействия удара и в условиях статического изгиба с помощью метода сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM-5610 LV (Япония). Результаты изображе-

ны на рис. 2–7. Из анализа полученных изображений следует, что технологический процесс получения композиционного материала оказывает влияние на распределение наполнителей (стекловолокно, аддитивы) в полимерной матрице. Установлено, что характер деформирования системы «стекловолокно – полимер» зависит от характера прилагаемой нагрузки (статическая или динамическая).

Визуальный анализ структуры скола материала после воздействия ударной нагрузки дает общее представление о влиянии распределения стекловолокна на способность композиции сопротивляться ударным нагрузкам. На рис. 5–7 видно: чем больше отрезков стекловолокна расположено в направлении параллельно направлению удара, тем менее ударопрочным является композиционный материал.

При воздействии статической нагрузки система «полимер – стекловолокно» деформируется медленно. Полимерная матрица воспринимает нагрузку и передает ее отрезкам стекловолокна. Таким образом, высокие значения изгибающего напряжения могут быть обеспечены равномерным распределением отрезков стеклянных нитей.

Таблица 3

Физико-механические свойства и категория стойкости к горению трудногорючих стеклонаполненных композиций на основе полиамида-6

Показатель	Образец № 1		Образец № 2		Образец № 3	
Категория стойкости к горению	ПВ-2		не соотв.		ПВ-2	
Суммарное время горения пяти брусков	33 с		85 с		63 с	
	1 прил.	2 прил.	1 прил.	2 прил.	1 прил.	2 прил.
– время горения бруска № 1, с	0	3-в	0	15-в	12-в	4-в
– время горения бруска № 2, с	0	7-в	0	0	0	4-в
– время горения бруска № 3, с	0	7-в	0	5-в	0	3-в
– время горения бруска № 4, с	0	6-в	0	20-в	15-в	6
– время горения бруска № 5, с	0	7-в	35-в	10-в	12-в	7
ПТР, г/10 мин						
230°С, 2,16 кгс, 2,095 мм	15,8		6,4		44,9	
250°С, 2,16 кгс, 2,095 мм	37,6		15,5		165,9	
270°С, 2,16 кгс, 2,095 мм	171,0		48,5		о/в	
Массовая доля стекловолокна, %	23,3		18,1		23,0	
Ударная вязкость по Шарпи на образцах без надреза, кДж/м ²	32		43		18	
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	141		151		161	
Прочность при растяжении, МПа	112		123		115	
Относительное удлинение при разрыве, %	3		4		3	
Внешний вид (цвет) гранул	светло-бежевый		светло-бежевый		светло-коричневый	

Примечание. в – образец воспламенил вату; о/в – определение невозможно, т. к. расплав вытекает слишком быстро; прил. – приложение пламени.

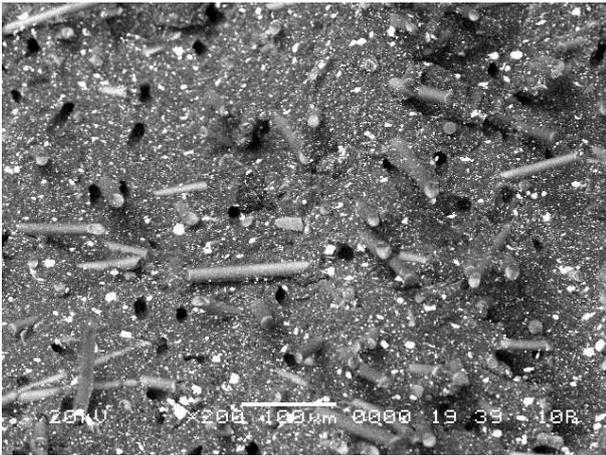


Рис. 2. Структура образца № 1 после воздействия статического изгиба (увеличение в 200 раз)



Рис. 5. Структура образца № 1 после воздействия ударной нагрузки (увеличение в 200 раз)

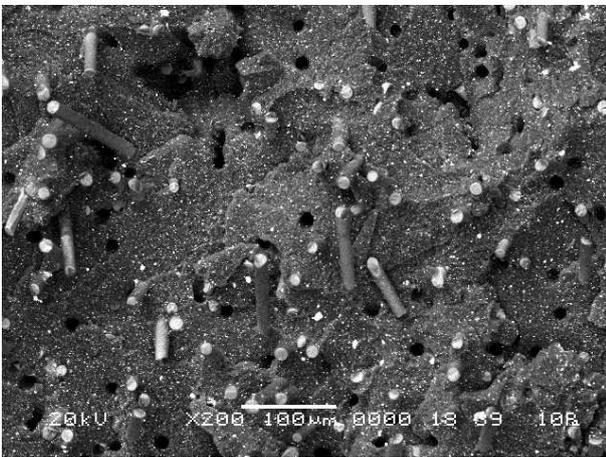


Рис. 3. Структура образца № 2 после воздействия статического изгиба (увеличение в 200 раз)

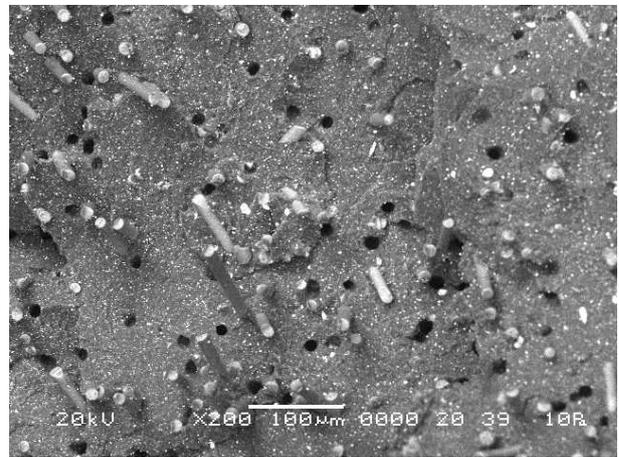


Рис. 6. Структура образца № 2 после воздействия ударной нагрузки (увеличение в 200 раз)

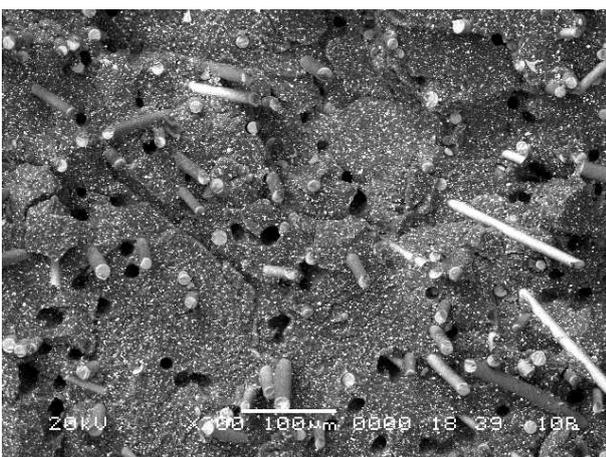


Рис. 4. Структура образца № 3 после воздействия статического изгиба (увеличение в 200 раз)

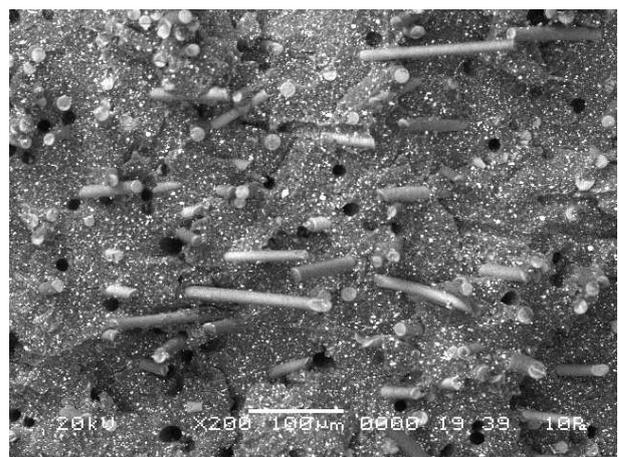


Рис. 7. Структура образца № 3 после воздействия ударной нагрузки (увеличение в 200 раз)

Из анализа результатов следует:

1. Получение трудногорючего стеклонаполненного материала двухстадийным способом обеспечивает «комфортные» условия переработки бромсодержащего антипирена. Это подтверждается устойчивым формованием стренг и относительно стабильным временем горения брусков (6–7 с после второго приложения пламени). Однако физико-механические показатели (ФМП) образца № 1 ниже, чем ФМП образца № 2. Это объясняется повторной переработкой при высоких температурах полуфабриката (30% СВ и ПА6-210/310). Стекловолокно подвергается дополнительному структурному деформированию, а полиамид-6 – термомеханической деструкции. Именно данные процессы обеспечивают значения ПТР в 2–3 раза большие для образца № 1, чем для образца № 2.

2. Образец № 2 представляет собой продукт одностадийной схемы получения. В процессе компаундирования используется стеклонаполнитель, который заправляется в виде ровинга в отверстие экструдера, где рубится на элементарные нити специальными устройствами. Нестабильное поведение образцов при горении говорит о том, что распределение наполнителей (антипирен и СВ) неравномерное. Большое время горения некоторых образцов (35 с, 20 с) объясняется тем, что стекловолокно создает армирующий каркас, препятствующий падению капель полимера и, соответственно, увеличивает время горения.

3. Высокие значения ПТР образца № 3 (165,9 г / 10 мин) в сравнении с образцами № 1 (37,6 г / 10 мин) и № 2 (15,5 г / 10 мин) объясняются технологией получения. В отличие от других образцов, образец № 3 был получен на экструдере, имеющем $L / D = 50$. Большое время пребывания в экструдере и локальные перегревы в зоне ввода стекловолокна способствуют процессу разложения декабромдифенилоксида непосредственно в экструдере. При высоких температурах радикалы $\text{H}\cdot$ и $\text{Br}\cdot$ инициируют деструкцию полиамида по радикальному механизму. Молекулярная масса полимера резко уменьшается, что вызывает падение прочности и ударной вязкости (материал становится более хрупким). Так как произошло разложение некоторого количества бромсодержащего антипирена, то распределение его в объеме конечного материала неравномерно. Этим объясняется нестабильность времени горения брусков.

Заключение. Галогенсодержащие замедлители горения являются наиболее распространенными. Действие галогенсодержащих замедлителей горения в основном происходит в предпламенной и поверхностной зонах, в меньшей степени в зоне пиролиза. Они играют существенную роль в химических процессах, протекающих в газовой и твердой фазах: в газовой фазе – ингибирование процессов горения, в твердой – катализ процессов коксообразования. В результате данных процессов в поверхностном слое происходят изменения теплофизических и электрических свойств материала, сопровождающиеся тепловыми эффектами.

При получении трудногорючих композиций с использованием галогенсодержащих соединений необходимо учитывать такой важный фактор, как термостабильность антипиренов, ограничивающую максимально допустимую температуру расплава при переработке. Для декабромдифенилоксида при получении композиций на основе полиамида-6 она составляет 260°C.

Технологические параметры получения трудногорючего стеклонаполненного материала в значительной степени влияют на:

- устойчивость технологического режима (формование стренг, пористость гранулята);
- распределение наполнителя в объеме композиции;
- степень деструкции полимера.

Эти факторы, в свою очередь, оказывают непосредственное влияние на характер горения полимерной композиции в целом.

Данная работа была проведена на предприятии ОАО «Гродно Химволокно».

Литература

1. Hull, T. R. Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms / T. R. Hull, B. K. Kandola. – Royal Society of Chemistry, 2009. – 454 p.
2. Полимерные материалы с пониженной горючестью / А. Н. Праведников [и др.]. – М.: Химия, 1986. – 254 с.
3. Dufton, P. W. Flame Retardants for Plastics. Market Report / P. W. Dufton. – Rapra Technology Limited, 2003 – 150 p.
4. Horrocks, A. R. Fire retardant Materials / A. R. Horrocks, D. Price. – Woodhead-Publishing Limited, 2001. – 450 p.

Поступила 26.03.2010