

УДК 678.2:614.841.41

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

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ АНТИПИРЕНОВ «ФОСФОР + ТРИАЗИН» НА ГОРЮЧЕСТЬ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭКСТРУЗИОННЫХ ПОЛИАМИДОВ

Статья описывает влияние синергетической смеси триазинового соединения и красного фосфора на горючесть, физико-механические и эксплуатационные свойства полимерных композиций на основе полиамида-6, модифицированного сополимером этилен-1-октена. Оптимальная по составу и конечным свойствам полиамидная композиция предлагается для использования в производстве гофрированных трубок электрических жгутов.

Article describes influence of synergetic triazine and red phosphorus mixe on combustibility, physico-mechanical and performance characteristics of polymeric compositions based on polyamide-6 modified by olefin copolymer. Optimum on structure and final properties polyamide composition is offered for use in manufacture of corrugated tubes for electric harness.

**Введение.** Широкое применение полимеров в современной промышленности обусловлено присущим им комплексом механических и эксплуатационных свойств: легкость, высокая удельная прочность, стойкость к агрессивным средам, диэлектрические свойства. Наличие данных свойств привело к тому, что полимеры используются во многих отраслях промышленности: строительство, авиа- и судостроение, электротехническая отрасль, машиностроение, железнодорожный транспорт, сельское хозяйство. Однако в некоторых отраслях промышленности (машиностроение, строительная и электротехническая отрасли и др.) применение полимеров ограничено по причине их горючести.

Создание полимерных негалогенсодержащих композиций на основе полиамида-6, обладающих трудновоспламеняемыми свойствами, является одним из актуальных направлений в области полимерной индустрии.

Горение полимеров представляет собой сложную совокупность многостадийных физико-химических превращений, происходящих в конденсированной и газообразной фазах, а также на поверхности их раздела. Общая схема горения [1] представляет собой два связанных химических процесса – термическое разложение полимеров и горение продуктов деструкции.

В атмосфере сухого инертного газа термическая деструкция алифатических полиамидов начинается при температурах выше 300°C. Основным процессом является деполимеризация по концевым звеньям по реакциям внутримолекулярного ацидолиза и аминолиза 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].

Одним из наиболее распространенных негалогенсодержащих антипиренов для неармированных алифатических полиамидов является триазин и его соединения (меламин, цианурат меламина, димеламинфосфат, меламинпирофосфат). Механизм действия [3] триазиновых соединений комплексный и включает эндотермическую сублимацию, снижение концентрации кислорода в зоне горения за счет выделения негорючих паров, эндотермическую конденсацию в твердой фазе с выделением аммиака и твердого термостабильного остатка на поверхности горящего полимера.

По сравнению с галогенсодержащими соединениями более эффективными замедлителями горения алифатических полиамидов являются соединения фосфора.

При процессе горения в полиамиде-6 красный фосфор окисляется до кислоты, которая образует сложные эфиры с полиамидом. Это приводит к образованию коксообразной корки (полифосфорная кислота) на поверхности горящего полимера [4]. При использовании красного фосфора в качестве антипирена уже при вводе 7 мас. % достигается категория стойкости к горению ПВ-0.

Похожий механизм коксообразования характерен и для полифосфата аммония. По результатам термического анализа выяснено, что вспученная коксообразная корка при горении обра-

зуется даже при вводе всего 10 мас. % полифосфата аммония. Полифосфат аммония способствует выделению капролактама как основного газообразного продукта, однако сам коксовый остаток термически стабилен до 550°C. Таким образом, состав горючих летучих продуктов, выделяющихся из ПА-6 в процессе горения, меняется за счет наличия полифосфата аммония.

**Основная часть.** Целью данной работы является исследование композиций на основе полиамида-6, обладающих трудновоспламеняемыми свойствами и предназначенных для переработки методом экструзии. В качестве замедлителя горения используется антипирецирующая добавка АП6-1, представляющая собой синергическую смесь 1,3,5-триазин-2,4,6-триамина и красного фосфора. Структурная формула триазинового соединения представлена на рис. 1.

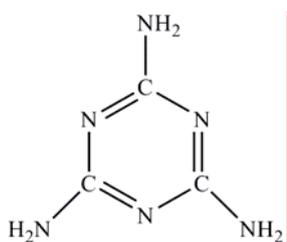


Рис. 1. Структурная формула триазинового соединения

Образцы полимерных композиций были получены методом высокоскоростной экструзии на двухшнековой экструзионной установке с однонаправленными зацепляющимися шнеками ( $L/D = 50$ ), диаметр шнека 52 мм, частота вращения шнека 450 мин<sup>-1</sup>, температура по зонам экструдера 255–275°C.

В табл. 1 представлен массовый состав композиций.

Таблица 1  
Массовый состав композиций, %

Компонент	Образец		
	№ 1	№ 2	№ 3
Полиамид-6	66,5	61,5	56,5
Антипирецирующая добавка АП6-1	17	17	22
Сополимер этилен-1-октена	15	20	20
30%-ный концентрат пигмента углерода технического	1,5	1,5	1,5

В ходе работы исследовались следующие свойства полученных композиций:

- категория стойкости к горению (ГОСТ 28157–89);
- показатель текучести расплава (ГОСТ 11645–73);

- ударная вязкость по Шарпи, в том числе при отрицательных температурах (ГОСТ 4647–80);
- прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве (ГОСТ 11262–80);
- модуль упругости при растяжении (ГОСТ 9550–81);
- электрическая прочность (ГОСТ 6433.3–71).

Полученные данные дадут представление о поведении полимерных композиций при воздействии небольшим источником пламени, о деформируемости и упругости материала, а также о его эксплуатационных свойствах:

- способности выдерживать ударные нагрузки при температурах –40 и –60°C (морозостойкость определялась на кондиционированных в течение 2 недель в помещении испытательной лаборатории образцах);
- электрической прочности материала.

Значения ударной вязкости по Шарпи полиамида-6 и экструзионных композиций на его основе представлены в табл. 2.

Таблица 2

#### Морозостойкость полимерных композиций

Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup> , на образцах	ПА-6	Образец		
		№ 1	№ 2	№ 3
Без надреза +23°C	н. р.	59	71	40
Без надреза –40°C	н. р.	83	95	55
Без надреза –60°C	н. р.	73	93	53
С надрезом +23°C	13	12	12	9
С надрезом –40°C	9	11	13	9

Испытания ударной вязкости при комнатной температуре (+23°C) проходили на «сухих» (кондиционированных в течение 8 ч после изготовления литьем под давлением) образцах. Увеличение ввода малеинизированного сополимера этилен-1-октена повышает ударную вязкость композиций. К примеру, при увеличении содержания сополимера с 15 до 20 мас. % (образцы № 1 и 2) ударная вязкость на образцах без надреза возрастает с 59 до 71 кДж/м<sup>2</sup>.

Более высокое содержание антипирецирующей добавки обеспечивает наивысшую категорию стойкости к горению ПВ-0, однако при увеличении содержания антипирена с 17 до 22 мас. % (образцы № 2 и 3) полимерная композиция становится хрупкой: ударная вязкость снижается с 71 до 40 кДж/м<sup>2</sup>.

Испытания при отрицательных температурах проводились на образцах, кондиционированных в условиях температуры +23°C и влажности 70% в течение 2 недель. В ходе реальной эксплуатации изделие, изготовленное из полимерной композиции, сорбирует несколько процентов влаги и становится более пластичным. Это подтверждается значениями ударной вязкости кондиционированных в течение 2 недель

образцов: значения даже при отрицательных температурах выше, чем «сухих» образцов (табл. 2).

При испытаниях на морозостойкость наблюдается та же тенденция, что и при комнатной температуре: увеличение ввода сополимера повышает ударную вязкость композиций.

Ангидридные группы функционализованного сополимера реагируют с концевыми аминогруппами полиамида-6 в процессе смешения в расплаве и образуется сополимер, представленный на рис. 2 [5].

Образовавшийся сополимер находится на границе раздела двух полимерных фаз (полярной и неполярной). За счет физического и химического взаимодействия промежуточного слоя с фазами полиамида-6 и сополимера этилен-1-октена их совместимость значительно повышается. Это приводит к более равномерному распределению действующих нагрузок по объему полимера.

Результаты испытаний полученных полимерных композиций приведены в табл. 3.

Из анализа полученных результатов следует:

1. Снижение ударной прочности материала при вводе одинаковой массы антипиренирующей добавки опережает ее повышение при вводе такого же количества сополимера. Недостаточная степень диспергирования порошка, агломерация мелких частичек антипирена негативно влияет на упругие свойства полиамидной композиции.

2. Механическая прочность композиций на основе полиамида-6 уменьшается при вводе как антипирена, так и модификатора-эластомера, прочность которого составляет около 7 МПа.

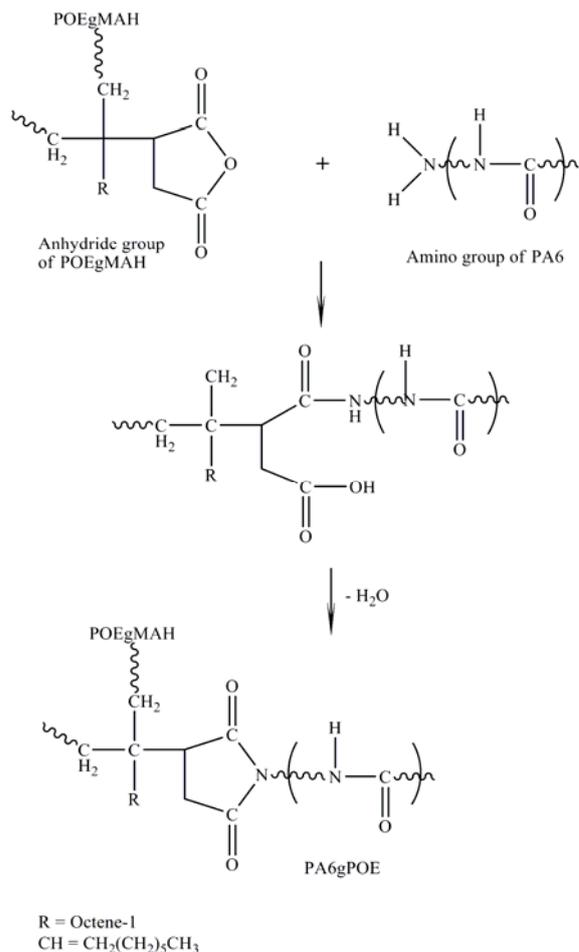


Рис. 2. Возможная реакция ПА-6 и сополимера

Пластичность полиамида-6, характеризующаяся значением удлинения при разрыве, при вводе порошка антипирена уменьшается с 104 до 9%.

Таблица 3

**Физико-механические свойства и категория стойкости к горению  
трудновоспламеняемых экструзионных композиций на основе полиамида-6**

Показатель	Полиамид-6	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
Категория стойкости к горению	<b>ПВ-2</b>	<b>ПВ-2</b>	<b>ПВ-2</b>	<b>ПВ-0</b>
Суммарное время горения пяти брусков, с	<b>82 с</b>	<b>90 с</b>	<b>71 с</b>	<b>14 с</b>
Время горения бруска, с:	1 прил. 2 прил.			
№ 1	18-в 0	0 2-в	30-в 1	0 6
№ 2	14-в 0	25-в 2	0 8	0 2
№ 3	13-в 0	0 16-в	0 12	0 2
№ 4	20-в 0	0 23	0 10	0 3
№ 5	17-в 0	20-в 2	0 10	0 1
ПТР, г/10 мин:				
275°C, 2,16 кгс, 2,095 мм	21,6	26,2	14,9	25,1
275°C, 5,00 кгс, 2,095 мм	54,0	64,0	45,2	57,2
Электрическая прочность, кВ/мм (пластины 60×60×2 мм)	28,9	38,9	40,6	35,8
Прочность при растяжении, МПа	72	51	45	39
Относительное удлинение при разрыве, %	104	9	13	9
Модуль упругости при растяжении, МПа	2431	2564	2312	2274

Примечание. Прил. – приложение пламени; в – образец воспламенил вату.

Это объясняется тем, что в полимерной матрице при компаундировании образуются агломераты частичек антипирена и микропустоты, что способствует быстрому развитию микротрещин при воздействии растягивающих нагрузок. Ввод эластичного сополимера, удлинение при разрыве которого составляет более 1000%, способствует незначительному росту удлинения композиции. Вероятно, количества сополимера в полиамиде-6 в присутствии антипирена недостаточно для изменения механизма образования микротрещин в полиамидной матрице.

3. Анализ значений ПТР позволяет сделать вывод о том, что ввод аморфного сополимера этилен-1-октена значительно снижает текучесть конечной полиамидной композиции. При содержании сополимера в количестве 20 мас. %, несмотря на влияние ввода антипирена, можно получить композицию, которая подходит для переработки экструзией в гофротрубки. Увеличение ввода антипирирующей добавки АП6-1 при одинаковом содержании полиолефинового эластомера (от 17 до 22 мас. %) повышает ПТР композиции в 1,5–2,0 раза. Это вызвано химической природой триазиновых соединений, которые при температурах компаундирования (255–275°C) инициируют реакцию деструкции полиамида-6, что приводит к снижению термической стабильности готовой композиции [3].

4. При испытании образца № 2 четыре из пяти брусков не воспламенили вату и общее время горения пяти брусков составило 71 с, что на 11 с меньше, чем у исходного полиамида-6. Кроме того, в случае испытаний полиамида-6 все пять брусков горели и воспламенили вату при первом приложении пламени. Как известно, из-за низкой вязкости расплава полиамид-6 характеризуется каплепадением и занижением категории стойкости к горению. В случае антипирированных композиций механизм горения меняется: образцы воспламеняются со второго приложения пламени, склонность к каплепадению уменьшается.

**Заключение.** Ввод антипирирующей добавки АП6-1 в количестве 22 мас. % обеспечивает наивысшую категорию стойкости к горению ПВ-0, а многофункциональность АП6-1

способствует повышению огнестойкости и в полиамидной фазе, и в полиолефиновой. Однако ударная вязкость и ПТР образца № 3 не удовлетворяют требованиям: материал является слишком хрупким и имеет высокую текучесть (25,1 г/10 мин), что не пригодно для переработки экструзией.

Ввод антипирирующей добавки АП6-1 в количестве 17 мас. % при содержании полиолефинового эластомера 15 и 20 мас. % обеспечивает категорию стойкости к горению ПВ-2, что является достаточным для эксплуатации гофрированных трубок для электрических жгутов из данного материала.

Композиционный материал, разработанный и выпущенный на предприятии ОАО «Гродно Азот» ПТК «Химволокно» по образцу № 2, в производственных условиях УП «Вектор» переработан в гофрированные трубки для электрических жгутов. Трубки удовлетворяют требованиям потребителей.

#### Литература

1. Hull, T. R. Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms / T. R. Hull, B. K. Kandola. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009. – 454 p.
2. Полимерные материалы с пониженной горючестью / А. Н. Праведников [и др.]. – М.: Химия, 1986. – 254 с.
3. Levchik, S. V. Effect of melamine and its salts on combustion and thermal decomposition of polyamide 6 / S. V. Levchik, A. I. Balabanovich, L. Costa // Fire and Materials. – 1997. – Vol. 21. – P. 75–83
4. Weil, E. D. A Survey of Recent Progress in Phosphorus-Based Flame Retardants and Some Mode of Action Studies / E. D. Weil, S. V. Levchik // Phosphorous, Sulfur and Silicon. – 1999. – Vol. 144–146. – P. 17–20.
5. Wahit, M. U. Ethylene-octene copolymer (POE) toughened polyamide-6/polypropylene nanocomposites: Effect of POE maleation / M. U. Wahit, A. Hassan, Z. A. Mohd Isnak // EXPRESS Polymer Letters. – 2009. – Vol. 3, No. 5. – P. 309–319.

*Поступила 19.03.2012*