

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 678.675:536.46

КОСТЮЧЕНКО
Мария Александровна

**ОГНЕСТОЙКИЕ СТЕКЛОПОЛНЕННЫЕ
И СМЕСЕВЫЕ ЭКСТРУЗИОННЫЕ КОМПОЗИТЫ
НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 6**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

Минск 2015

Работа выполнена в филиале «Завод Химволокно» ОАО «Гродно Азот» и учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель

Ревяко Михаил Михайлович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты:

Песецкий Степан Степанович, доктор технических наук, член-корреспондент НАН Беларуси, профессор, заведующий отделом «Технология полимерных композитов» Государственного научного учреждения «Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого» Национальной академии наук Беларуси;

Богданова Валентина Владимировна, доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией огнетушащих материалов учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

Оппонирующая организация

Государственное учреждение образования «Командно-инженерный институт» МЧС Республики Беларусь

Защита состоится «02» ноября 2015 г. в 15³⁰ ч на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, зал заседаний ученого совета, ауд. 240, корп. 4.

Тел.: 8-(017)-226-14-32, факс 8-(017)-327-62-17.

e-mail: root@bstu.unibel.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «2» октября 2015 г.

Ученый секретарь

совета по защите диссертаций,
кандидат технических наук, доцент

О. Я. Толкач

ВВЕДЕНИЕ

Одним из конструкционных термопластов, выпускаемых в Республике Беларусь, является полиамид 6 (ПА 6). Повышение конкурентоспособности полимерной продукции на мировом рынке и расширение областей ее применения ставит перед промышленностью задачи по созданию материалов со специальными свойствами. Для высокопрочных изделий обычно используют стекло- или, реже, минералонаполненные марки ПА 6; для производства гибких ударопрочных изделий применяют полиамидные сплавы с другими полимерами.

В настоящее время все больший объем на мировом рынке завоевывают полимерные композиты с пониженной горючестью. Известно, что разработка огнестойких наполненных материалов по сравнению с ненаполненными осложнена влиянием добавок и модификаторов на процессы тепло- и массопередачи в полимере и, следовательно, на характер горения.

Применение аддитивных антипиренов (замедлителей горения) является наиболее распространенным и эффективным способом снижения горючести полимеров и композитов на их основе. Важную роль играет влияние замедлителя горения на физико-механические и технологические свойства полимера.

Бромсодержащие соединения в сочетании с трехокисью сурьмы являются наиболее эффективными ингибиторами горения для ПА 6, в том числе армированного короткими отрезками стеклянных волокон, а также ряда других полимеров. В настоящее время применение галогенсодержащих антипиренов ограничено по причине выделения опасных продуктов сгорания: диоксинов и бензофуранов. По этой причине актуальным направлением является использование безгалогеновых антипиренов в составе огнестойких полимерных композитов.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами. Работа выполнена по заказу промышленности в филиале «Завод Химволокно» ОАО «Гродно Азот» и на кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Отдельные этапы данной работы выполнялись в рамках исследовательского проекта ГПНИ «Химические технологии и материалы, природоресурсный потенциал», № г. р. 20141346 от 01.07.2014 г.

Цели и задачи исследования. Цель диссертационной работы – разработать технологию литьевого стеклонеполненного и смесового экструзионного

композитов с пониженной горючестью, не содержащих галогены, на основе полиамида 6 (ПА 6) и оценить влияние порошкообразных замедлителей горения и технологии их введения на огнестойкость и физико-механические свойства полученных материалов.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

– исследовать механизм огнезащитного действия антипирлирующего состава на основе меламина и красного фосфора в полиамидных стеклонаполненных и смесевых композитах;

– определить оптимальное содержание меламина и красного фосфора, обеспечивающее высший уровень огнестойкости при воздействии пламени горелки и раскаленной проволоки, в усиленном 30 мас. % отрезков стекловолокна ПА 6 литьевого назначения;

– разработать рецептурный состав полиамидных композитов пониженной горючести для экструзионного применения, обеспечивающий достижение категории стойкости к горению ПВ-2 при сохранении эксплуатационной пригодности материала;

– экспериментально оценить влияние исследуемых антипиренов на электроизоляционные, механические и реологические свойства разработанных композитов;

– исследовать влияние технологии ввода антипирлирующего состава при компаундировании на двухшнековом экструдере на горючесть и физико-механические свойства стеклонаполненного ПА 6;

– провести опытно-промышленную апробацию разработанных стеклонаполненного и смесевых композитов для литьевых и экструзионных изделий соответственно.

Объекты исследования – огнестойкий литьевой стеклонаполненный и экструзионный эластифицированный полиолефинами полиамид 6 с пониженной горючестью, технологические параметры компаундирования.

Предмет исследования – факторы, оказывающие влияние на огнестойкость стеклонаполненного и экструзионного полиамидных композитов; механические, электроизоляционные и эксплуатационные свойства полиамидных материалов, содержащих антипирены.

Научная новизна. Установлено, что при введении 23 мас. % антипирлирующего состава, полученного на основе меламина и красного фосфора, взятых в соотношении 76:24, в усиленный 30 мас. % отрезков стекловолокна ПА 6, достигаются высший уровень огнестойкости материала в сочетании с хорошими электроизоляционными и механическими свойствами.

Установлено, что технология ввода добавок в полимер, заключающаяся в диспергирующем смешении ПА 6 с азот- и фосфорсодержащими антипиренами с последующим распределением отрезков стекловолокна в расплаве при компа-

ундировании, позволяет снизить размер агломератов антипирена по сравнению с технологией одновременного введения компонентов в расплав, что обеспечивает более высокие прочностные свойства получаемого композита при сохранении категории стойкости к горению ПВ-0.

Эффективным регулятором текучести расплава ПА 6 является сополимер терминальных алкенов, алкадиенов и малеинового ангидрида «Паволан», введение которого в полимер в количестве 2 мас. % снижает его ПТР в 6 раз.

Огнезащитный эффект антипирирующего состава на основе меламина и красного фосфора в сплавах на основе ПА 6 и олефиновых гомо- и сополимеров.

Положения, выносимые на защиту.

1. Антипирирующий состав, включающий меламин и красный фосфор, взятые в соотношении 76:24, введением которого в количестве 23 мас. % в усиленный 30 мас. % коротких стекловолокон ПА 6 обеспечивается высший уровень огнестойкости при воздействии различных источников воспламенения (пламя горелки – ПВ-0, индекс горючести при воздействии раскаленной проволоки – 960°C) при сохранении высокого уровня показателей электроизоляционных свойств (сравнительный индекс трекинга (СИТ) 350 В) и механической прочности (прочность при растяжении 139 МПа, изгибающее напряжение 222 МПа).

2. Рецептурный состав экструзионного материала на основе ПА 6, содержащего 4,4 мас. % суммарно полиэтилена и олефинового компатибилизатора с привитым малеиновым ангидридом, 0,5 мас. % сополимера терминальных алкенов и малеинового ангидрида «Паволан» и 10 мас. % антипирирующего состава на основе меламина и красного фосфора, взятых в соотношении 76:24. Готовый композит характеризуется пониженной горючестью (категория ПВ-2) и необходимой для переработки экструзией текучестью (ПТР (230°C, 2,16 кг) = 1,4 г/10мин).

3. Технология введения компонентов при получении огнестойкого полиамидного стеклонаполненного материала, заключающаяся в поочередном введении компонентов полиамидного композита с разделением на зону диспергирующего смешения полиамида 6 с антипиренами и зону резания пучков стекловолокна с последующим дистрибутивным смешением компонентов, которая позволяет получить материал с высокими прочностью при растяжении (136 МПа) и ударной вязкостью (42 кДж/м²).

Личный вклад соискателя ученой степени. Основные результаты, вошедшие в диссертационную работу, получены автором самостоятельно. Цель и задачи исследования сформулированы совместно с научным руководителем М. М. Ревяко. Личный вклад соискателя заключается в поиске, систематизации и анализе научно-технической литературы по теме диссертации, планировании и проведении экспериментов, интерпретации и обсуждении основных результа-

тов исследований, проведении необходимых расчетов, формулировке теоретических выводов и подготовке публикаций. Соискатель принимал непосредственное участие в опытно-промышленных испытаниях в филиале «Завод Химволокно» ОАО «Гродно Азот» (г. Гродно).

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов. Результаты исследований представлены и обсуждены на 76-й, 77-й и 78-й научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ по итогам НИР (г. Минск, 2012, 2013, 2014 гг.), 47-й Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов (г. Витебск, 2014 г.), 67-й Всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов с международным участием (г. Ярославль, 2014 г.), XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2014 г.).

Опубликование результатов диссертации. По результатам выполненных исследований опубликовано 13 работ, включенных в список публикаций соискателя, в том числе: 7 статей в рецензируемых научных изданиях (2,91 авт. листов), материалы 2 конференций, 4 тезиса докладов, подана заявка на получение патента Республики Беларусь.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Работа изложена на 147 страницах, содержит 54 рисунка, 40 таблиц, библиографический список, включающий 163 наименования на 13 страницах, из них 13 – собственные публикации соискателя и 8 приложений, занимающих 21 страницу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе обобщены и проанализированы литературные данные о применяемых в настоящее время способах снижения горючести стеклонаполненных и модифицированных алифатических полиамидов. Отмечено, что в литературных и патентных источниках в основном представлены результаты исследований по снижению горючести стеклонаполненного ПА 6.6, что объясняется трудностью ингибирования горения ПА 6 по причине выделения горючих паров капролактама. При горении стеклонаполненных полиамидов наблюдается так называемый «эффект фитиля»: отрезки волокна, подобно фитилю, образуют тонкие каналы, которые посредством капиллярных сил поставляют к пламени новые порции полимерного материала. По этой причине при разработке огнестойких усиленных полиамидов содержание стекловолокна не превышает

20–25 мас. %, обеспечивая, таким образом, минимальные требования к механической прочности. Некоторые изделия в электротехнической отрасли (корпуса трансформаторов и электроизмерительных приборов, опорные изоляторы) должны обладать повышенной прочностью и жесткостью, что может быть достигнуто увеличением содержания стекловолокна до 30 мас. %. Но при этом повышается горючесть материала.

Эффективные бромсодержащие антипирены не только токсичны, но также значительно ухудшают электроизоляционные свойства стеклонаполненного ПА 6, что ограничивает применение подобных композитов для изделий электротехнического назначения. Меламин, характеризующийся нулевым дипольным моментом, практически не оказывает влияния на трекинговость полимеров, однако его использование в стеклонаполненных и модифицированных алифатических полиамидах не позволяет достичь категории стойкости к горению ПВ-0. Также триазиновые соединения не эффективны в полиолефинах, введение которых в ПА 6 позволяет перерабатывать полученные полимерные сплавы методом экструзии. Судя по имеющимся в литературе данным, фосфорсодержащие соединения способствуют снижению горючести ненаполненных алифатических полиамидов, а также некоторых полиолефинов.

В результате проведенного анализа научной литературы и современных периодических изданий, показано, что подбор рецептурного состава композитов, содержащих антипирены, должен проводиться с учетом изменения физико-механических и технологических свойств материала. На основании анализа литературных источников сформулирована цель и определены задачи диссертационной работы.

Во второй главе дано описание и обоснование применения объектов исследования, а также проведен анализ нормативной документации по определению горючести, электроизоляционных, термических, реологических и механических свойств полиамидных композитов с пониженной горючестью, представлены методы определения состава и структуры твердых продуктов горения. В качестве объектов исследования использовали ПА 6, содержащий стекловолокно и исследуемый антипирирующий состав, а также ПА 6, эластифицированный полиолефинами и включающий исследуемый антипирирующий состав.

В качестве компонентов антипирирующего состава выбраны 1,3,5-триазин-2,4,6-триамин (меламин) и красный фосфор, которые являются достаточно эффективными и доступными антипиренами для ненаполненного ПА 6. В качестве модификаторов ударной вязкости использовали сополимер этилена и 1-октена (СЭО) марки ENZ производства фирмы «All Around Polymer Co., Ltd.» и ПЭВД марки 15803-020 (выпускается по ГОСТ 16337-77 ОАО «Нафтан»). Также в работе исследована добавка «Паволан»: продукт сополимеризации смеси терминальных алкенов и алкадиенов с малеиновым

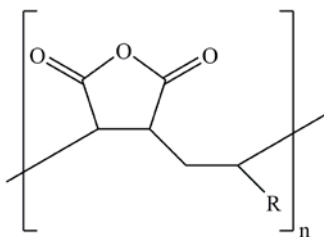


Рисунок 1 – Структурная формула «Паволана», где R – алкил C₆ – C₁₂

ангидридом (ТУ 2411-069-54861661-2010, ОДО «Фосфорос», РФ). Структурная формула добавки «Паволан» представлена на рисунке 1. В работе использовали следующие стандартизированные методы испытаний на огнестойкость термопластичных полимерных материалов: стойкость к горению при воздействии пламени (ГОСТ 28157-89), индекс горючести при контакте с раскаленной проволокой (СТБ ИЕС 60695-2-12), электрическая прочность

$E_{пр}$ (ГОСТ 6433.3-71), трекинговость (СИТ) (СТБ ИЕС 60112). О текучести расплава судили на основании измерений показателя текучести расплава (ГОСТ 11645-73, прибор ИИРТ-5). Механические свойства композитов определяли при испытаниях методом растяжения (ГОСТ 11262-80, машина Zwick Z010), изгиба (ГОСТ 4648-71, машина Zwick Z010). Ударную вязкость по Шарпи измеряли на приборе ИО5112-0,004 в соответствии с ГОСТ 4647-80, деформационную теплостойкость оценивали по ГОСТ 12021-84. Использовали также комплексный термический (ТГ, ДТГ, ДСК), ИК-спектральный анализ и метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Третья глава посвящена определению соотношения компонентов в антипирирующей смеси для наполненного 30 мас. % стекловолокна ПА 6 с целью достижения требуемых показателей огнестойкости. В лопастном смесителе антипирирующие составы получали в соотношении меламина (МА) : красный фосфор (P_{кр}) 88:12, 82:18, 76:24 и 67:33 массовых частей. Их концентрация в стеклонаполненном ПА 6 составляла 23 мас. %. Также получили образцы, содержащие 23 мас. % меламина и 10 мас. % красного фосфора (таблица 1).

Таблица 1

Компонент, мас. %; свойство	100:0	88:12	82:18	76:24	67:33	0:100
МА	23,0	20,2	18,9	17,5	15,4	–
P _{кр}	–	2,8	4,1	5,5	7,6	10,0
КГ ¹ (1,6 мм)	ПВ-2	ПВ-2	ПВ-1	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-2
Индекс GWFI ²	850	750	850	960	960	960

1 – категория стойкости к горению; 2 – индекс горючести при испытании раскаленной проволокой.

Введение антипирирующих составов с соотношением 76:24 и 67:33 меламина и красного фосфора соответственно обеспечивает требуемую стойкость к горению (ПВ-0 и 960°C) при воздействии различных источников зажигания.

Применение антипирирующего состава 67:33 экономически нецелесообразно, так как увеличение массового содержания более дорого по сравнению с меламином красного фосфора приводит к удорожанию материала в целом. В дальнейшем выполнены подробные исследования по анализу влияния антипирирующего состава с соотношением компонентов 76:24 («АП6-1») на горючесть, электроизоляционные и механические свойства ПА 6, содержащего 30 мас. % стекловолокна.

Показано, что при введении антипирирующей добавки АП6-1 время горения образцов значительно сокращается; образцы с содержанием антипирена 20–23 мас. % затухают практически мгновенно после удаления источника пламени (таблица 2) [3].

Таблица 2 – Огнестойкость стеклонаполненных полиамидных композитов при воздействии различных источников зажигания

Массовое содержание АП6-1	Пламя горелки (образцы толщиной 1,6 мм)			Раскаленная проволока (960°С)	
	$t_{обш}^1, c$	Тление	КГ	$t_{в}^3, c$	$t_{гаш}^4, c$
0%	569	нет	н. с. ²	1	103
14%	367	нет	н. с.	1	48
17%	128	нет	н. с.	1	32
20%	5	да	ПВ-0	1	2
23%	5	да	ПВ-0	1	0

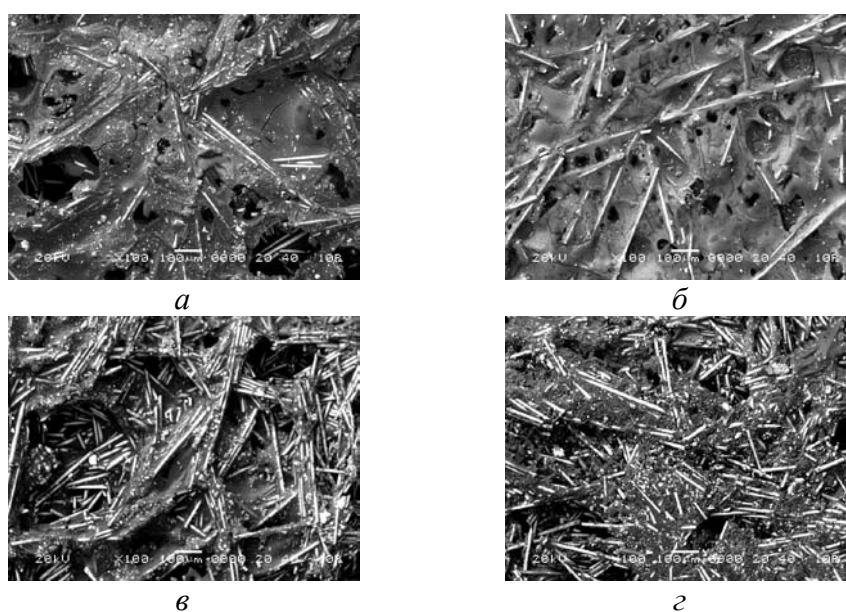
1 – общее время горения серии из пяти образцов; 2 – не соответствует требованиям; 3 – период индукции воспламенения; 4 – время горения после удаления источника зажигания.

С помощью комплексного термического анализа установлено, что в интервале температур 310–350°С протекает сублимация меламина с эндотермическим эффектом. Охлаждение пиролизирующего полиамида в результате сублимации меламина, вероятно, приводит к снижению скорости горения: материал начинает остывать раньше, чем произойдет его деструкция и последующее образование горючих продуктов разложения [3, 7, 8]. Вследствие «эффекта фитиля», обусловленного наличием стекловолокна в полимерной матрице, деструкция полиамида все же будет протекать, однако, для поддержания процесса горения потребуется большее количество подводимого тепла. Отмечено, что при введении в стеклонаполненный ПА 6 17,5 мас. % меламина и дополнительно 5,5 мас. % красного фосфора процесс разложения полимера протекает при более низких температурах и характеризуется меньшим экзотермическим эффектом.

Нахождение в зоне пламени меламина подтверждается данными ИК-спектроскопии сублимированных порошкообразных частиц. Обнаружены

характерные для меламина полосы поглощения: 3468 и 3412 см^{-1} (ν^{as} и ν^{s} N-H связи в первичных аминах), 3326 и 3118 см^{-1} (валентные колебания N-H), 1652 см^{-1} (δ NH₂), 1520 см^{-1} (колебание связи $\text{C}=\text{N}$ в цикле), 1117 и 810 см^{-1} (внеплоскостные колебания СН в 1,3,5-замещенных ароматических соединениях).

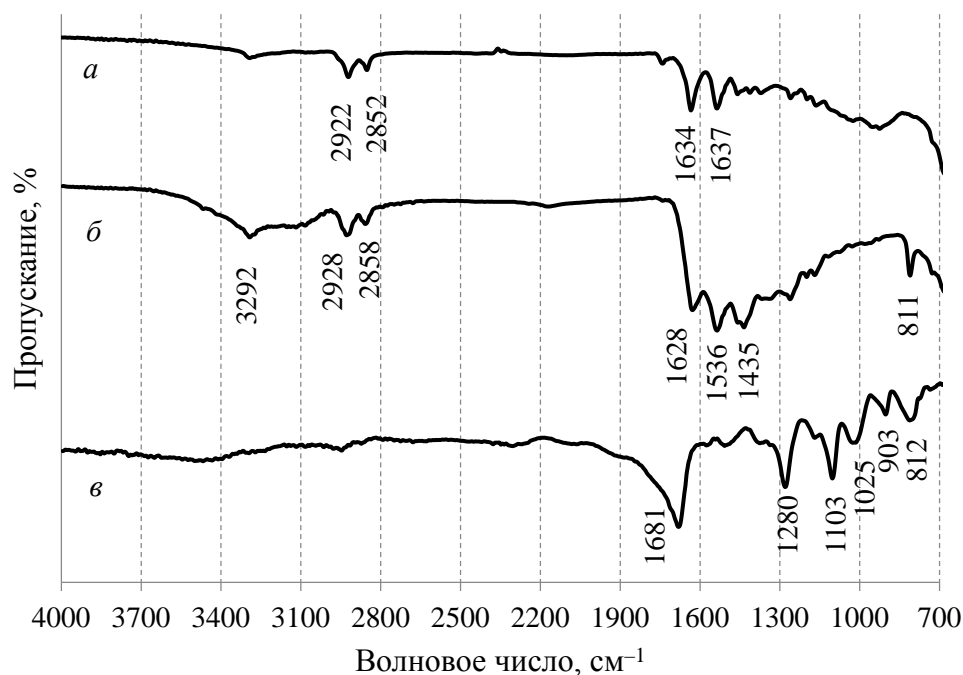
При помощи сканирующей электронной микроскопии показано, что с увеличением содержания АП6-1 в стеклонеполненном ПА 6 поверхностный коксовый слой становится более мелкопористым (рисунок 2) и эффективно препятствует диффузии горючих продуктов деструкции полимера в предпламенную зону, что приводит к быстрому затуханию образца после удаления пламени (значения $t_{\text{общ}}$ и $t_{\text{гаш}}$ таблицы 2) [5, 7, 8].



а – 14%; *б* – 17%; *в* – 20%; *г* – 23%

Рисунок 2 – СЭМ-снимки поверхности коксового слоя при увеличении 100× в зависимости от массового содержания АП6-1 в стеклонеполненном ПА 6

Данные ИК-спектроскопии образованного на поверхности горения слоя указывают на образование производных эфиров фосфорной и пиррофосфорной кислот (рисунок 3). Полоса поглощения $811\text{--}812\text{ см}^{-1}$ относится к конденсированному меламину. Наличие полос поглощения, относящихся к валентным (2928 и 2858 см^{-1}) и деформационным (1435 см^{-1}) колебаниям C–H связи в СН₂-группе, на спектре *а* (рисунок 3) свидетельствует о частичном сохранении алифатической структуры полимера. Смещение полосы поглощения амид I в область 1681 см^{-1} на спектре *в* (рисунок 3) в случае содержащей фосфор композиции может свидетельствовать об образовании структур типа имидов –CO–NH–CO.



a – ПА6/СВ; *б* – 23 мас. % МА; *в* – 17,5 мас. % МА и 5,5 мас. % Р_{кр}

Рисунок 3 – ИК-спектры коксового слоя стеклонаполненного ПА 6

Введение в стеклонаполненный ПА 6 красного фосфора (в составе АП6-1) приводит к появлению характерных для фосфорорганических соединений полос поглощения: 1280 см^{-1} ($\nu\text{ PO}$), 1103 , 1025 см^{-1} ($\nu\text{ POC}$) и 903 см^{-1} ($\nu\text{ POP}$).

Установлено, что с ростом толщины испытуемого образца электрическая прочность материала снижается (таблица 3). Вероятно, локальный разогрев материала под электродами и развитие теплового пробоя вызваны худшим теплоотводом при большей толщине образца. Показано, что промотируемое красным фосфором коксообразование ускоряет появление токопроводящих мостиков на поверхности образца, что приводит к электрическому пробую при более низких значениях воздействующего напряжения (СИТ) [5, 12, 13].

Таблица 3 – Влияние АП6-1 на электроизоляционные свойства стеклонаполненных полиамидных композитов

Показатель	Массовое содержание АП6-1				
	0 %	14 %	17 %	20 %	23 %
$E_{\text{пр}}$, кВ/мм, при толщине образца:					
образец толщиной 1 мм	32,3	30,5	30,2	28,9	27,9
образец толщиной 2 мм	25,0	22,1	21,4	21,1	21,0
СИТ, В	450	400	375	375	350

Исследовано влияние антипирирующей добавки АП6-1 на механические свойства стеклонаполненных полиамидных композитов. Меламин и красный фосфор являются антипиренами аддитивного типа и не обладают заметной адгезией к ПА 6, поэтому не оказывают упрочняющего эффекта при введении в полимер. Прочность при растяжении и изгибе монотонно снижаются по мере возрастания объемной доли антипирирующей добавки АП6-1 [3], однако, упрочняющий эффект отрезков стекловолокна с нанесенным межфазным силановым агентом позволяет ввести необходимое количество замедлителя горения с сохранением достаточно высокого уровня прочностных свойств (прочность при растяжении 139 МПа, прочность при изгибе 222 МПа) [9].

Экструзионный композит пониженной горючести на основе ПА 6.

Исследована возможность получения экструзионных композитов на основе ПА 6 с введением малеинизированного олефинового сополимера, а также ПЭВД в сочетании с малеинизированным олефиновым сополимером (компатибилизатором) и небольшим количеством добавки «Паволан».

Установлено, что при введении 2 мас. % сополимера терминальных алкенов, алкадиенов и малеинового ангидрида «Паволан» наблюдается значительное снижение показателя текучести расплава (ПТР) и относительного удлинения при разрыве ε_p ПА 6 (таблица 4).

Таблица 4

Показатель	Содержание добавки «Паволан», мас. %				
	0	0,5	1,0	1,5	2,0
ПТР (230°C, 2,16 кг), г/10мин	5,6	3,5	2,8	1,3	0,9
Ударная вязкость по Шарпи на образцах с острым надрезом, кДж/м ²	13	15	16	16	17
ε_p , %	104	40	32	19	18

Снижение ε_p и ПТР, вероятно, объясняется образованием сшитой структуры благодаря взаимодействию в расплаве аминогрупп ПА 6 с малеиновым ангидридом «Паволана». С учетом изложенного добавку «Паволан» использовали как регулятор текучести расплава для эластифицированного полиолефинами ПА 6, содержащего азот-и фосфорсодержащие замедлители горения.

Определено влияние антипирирующего состава АП6-1 на горючесть, электрическую прочность, текучесть, ударную вязкость и деформационную теплостойкость готового экструзионного материала (таблица 5). Установлено, что при горении полиамидных экструзионных композитов, содержащих 15–20 мас. % полиолефиновой фракции, пламя приобретает желто-оранжевый цвет, происходит разбрызгивание горящих капель материала, каплепадение становится более интенсивным. Унос пламени с падающими каплями

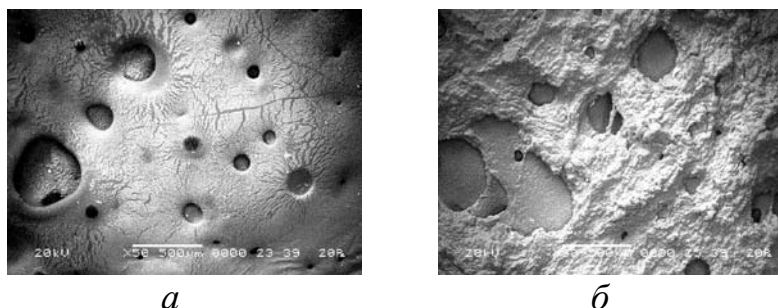
происходит быстрее, и по этой причине суммарное время горения композита № 2 меньше на 19 с по сравнению с композитом № 1 [2, 6, 10, 14].

Таблица 5 – Состав и свойства экструзионных полиамидных композитов

Компонент / Свойство	ПА 6	Варианты материалов				
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Состав композитов, мас. %						
- ПА 6	100	66,5	61,5	56,5	81,8	83,1
- Сополимер этилен-1-октена ¹	–	15,0	20,0	20,0	1,4	0,8
- ПЭВД 15803-020	–	–	–	–	6,3	3,6
- «Паволан»	–	–	–	–	0,5	0,5
- АП6-1	–	17,0	17,0	22,0	8,0	10,0
- 30%-ный концентрат углерода технического в ПА 6	–	1,5	1,5	1,5	2,0	2,0
Свойства						
КГ	н. с.	ПВ-2	ПВ-2	ПВ-0	ПВ-2	ПВ-2
$t_{обир}$, с	192	90	71	14	93	90
$E_{пр}$, кВ/мм	31	39	41	36	34	34
ПТР (230°C, 2,16 кг), г/10мин	9,0	3,4	2,3	3,1	3,4	1,4
Ударная вязкость по Шарпи на образцах без надреза, кДж/м ²	н. р. ²	59	71	40	66	74
Температура изгиба под нагрузкой, °С	65	60	56	59	76	78

1 – содержит привитые группы малеинового ангидрида; 2 – не разрушается.

Введение в сплав ПА6 и сополимера этилен-1-октена (СЭО) антипирирующей добавки АП6-1 приводит к образованию на поверхности материала при горении коксового слоя (рисунок 4).



a – сплав ПА6 и СЭО (20 мас. %); *б* – композит вариант № 2 (таблица 4)
Рисунок 4 – СЭМ-снимки поверхности коксового слоя при увеличении 50×

ИК-спектр образованного коксового слоя содержит характерные полосы поглощения эфиров фосфорной и пиррофосфорной кислот: 980 см⁻¹ (ν P=O) и

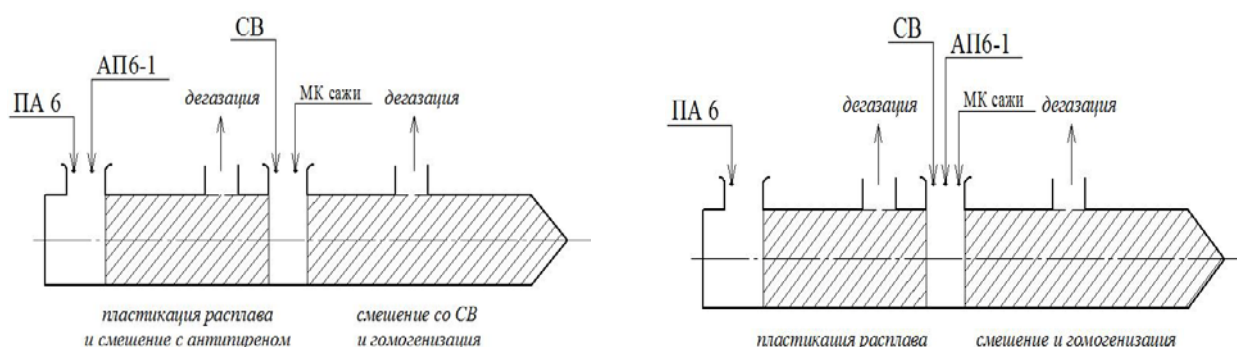
1082 см⁻¹ (ν РОС), – что может свидетельствовать об образовании негорючих фосфорорганических структур при горении антипирированного сплава ПА 6 и сополимера этилен-1-октена.

Показано, что пониженная горючесть, высокая ударная прочность и хорошая формуемость полиамида 6 могут быть достигнуты введением 15–20 мас. % малеинизированного сополимера этилен-1-октена и 17–22 мас. % антипирирующей добавки АП6-1 [14]. Однако, высокое содержание более горючей полиолефиновой фракции требует введения большего количества замедлителя горения, что ухудшает технологические свойства материала при переработке экструзией [4]. По результатам термогравиметрического анализа значения температур потери 5 и 10 % массы (Т_{5%} и Т_{10%}) для композитов № 1–3 в среднем на 10–15°С ниже по сравнению с экструзионными композитами 4 и 5 (таблица 6) [6].

Таблица 6 – Характеристики ТГ-кривых экструзионных композитов

Варианты материалов	Т _{5%} , °С	Т _{10%} , °С
№ 1	296	338
№ 2	290	332
№ 3	287	320
№ 4	302	354
№ 5	301	352

Четвертая глава посвящена определению основных технологических параметров компаундирования и проведению опытно-промышленных испытаний разработанных композитов с пониженной горючестью. Для производства стеклонаполненного полиамидного композита, содержащего антипирен, предложили две технологические схемы введения компонентов (рисунок 5).




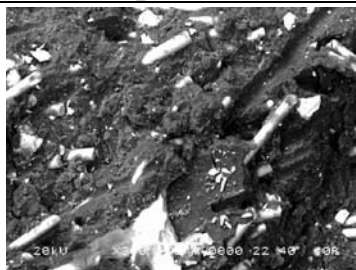
а – поочередное введение; *б* – одновременное введение

Рисунок 5 – Схемы способов введения антипирена и стекловолокна в ПА 6

Схема *а* представляет собой поочередное введение компонентов с двумя зонами смешения. В первой зоне происходит плавление полиамида,

разрушение агломератов антипирена и его распределение в расплаве полимера. Далее в подготовленный пластицированный расплав вводится ровинг; во второй зоне осуществляется измельчение пучков стекловолокна и дистрибутивное смешение компонентов. Благодаря наличию первой зоны смешения в полимерной матрице частицы антипирена равномерно распределены и отсутствуют крупные агломераты (таблица 7, вариант *а*). При введении компонентов одновременно после пластикации полиамида по схеме *б* (рисунок 5) зоны смешения недостаточно для осуществления качественного смешения: на СЭМ-снимке наблюдаются крупные агломераты частиц антипирена (таблица 7, вариант *б*). Наличие агломератов затрудняет равномерное распределение и ориентацию отрезков стекловолокна в полимерной матрице, что приводит к снижению прочностных показателей материала (таблица 7) [1].

Таблица 7 – Влияние технологии введения компонентов на структуру и механические свойства композиции

Технология	вариант <i>а</i>	вариант <i>б</i>
Микроструктура		
КГ (1,6 мм)	ПВ-0	ПВ-0
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	42	33
Прочность при растяжении, МПа	136	114
T _{10%} , °С	325	328

Экструзионный композит пониженной горючести на основе ПА 6.

Оценку технологических свойств разработанных экструзионных композитов (вариант № 2 и № 5) в зависимости от содержания АП6-1 проводили при изготовлении гофрированных трубок с номинальным диаметром 13 мм.

По результатам проведенных опытно-промышленных испытаний экструзионный композит (вариант № 5, таблица 4) характеризуется лучшими технологическими свойствами, так как при переработке практически отсутствует выделение и осаждение антипирена на полуформах гофратора. Это обеспечивает непрерывную работу линии гофрирования в течение 18 ч без обрывности заготовки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты

1. На основании сопоставительных исследований термических превращений исходного и огнезащищенного азот- и фосфорсодержащим антипиренами стеклонаполненного (30 мас. %) полиамида 6, микроструктуры поверхности после воздействия пламени и анализа твердых продуктов термического разложения, подтвержден механизм огнезащитного действия исследуемого замедлителя горения. Показано, что при горении стеклонаполненного и смесового ПА 6, как и в случае ненаполненного полимера, красный фосфор катализирует образование барьерного слоя на поверхности горящего полиамида 6, что подтверждается появлением в ИК-спектре новых полос поглощения, характерных для фосфорорганических соединений: 1280 см^{-1} ($\nu\text{ PO}$), 1103 , 1025 см^{-1} ($\nu\text{ POC}$) и 903 см^{-1} ($\nu\text{ POP}$). Методом сканирующей электронной спектроскопии исследована пористость поверхностного слоя. Установлено, что мелкопористый поверхностный слой эффективнее препятствует диффузии горючих продуктов деструкции полимера в предпламенную зону горения, что приводит к быстрому затуханию материала [7, 8, 12].

2. Получены экспериментальные зависимости по огнезащитной эффективности антипирирующей добавки АП6-1, представляющей собой смесь меламина и красного фосфора, взятых в соотношении 76:24. Установлена оптимальная концентрация АП6-1 в стеклонаполненном ПА 6, обеспечивающая огнестойкость материала (ПВ-0, индекс GWFI 960°C) и снижение общего времени горения образцов при испытании по ГОСТ 28157-89 до 5 с по сравнению с исходным материалом, для которого значение данного показателя составляет 569 с. Установлено, что с ростом толщины испытуемого образца электрическая прочность материала снижается в среднем на 22–29%, что может объясняться локальным разогревом материала под электродами и развитием теплового пробоа. Показано, что трекинговая огнестойкость композитов зависит от их способности к коксообразованию при деструкции [3, 5, 9, 13].

3. Установлены технологические параметры компаундирования, позволяющие получать огнестойкий стеклонаполненный полиамид 6 с высокими механическими характеристиками [1]. При помощи метода сканирующей электронной спектроскопии показано, что технология поочередного введения компонентов с разделением на зону диспергирующего смешения полиамида 6 с антипиреном и зону резания пучков стекловолокна с последующим дистрибутивным смешением компонентов, снижает размер агломератов частиц антипирена. Наличие двух зон смешения позволяет получить материал с более высокими механическими показателями по сравнению с технологией одновременного

введения антипирена и стекловолокна: значение ударной вязкости возрастает с 33 до 42 кДж/м², прочности при растяжении – с 114 до 136 МПа.

4. Показана возможность использования в качестве регулятора текучести расплава ПА 6 сополимера терминальных алкенов, алкадиенов и малеинового ангидрида «Паволан», при введении которого в количестве 2 мас. % наблюдается снижение ПТР расплава в 6 раз. Вероятно, образуется сшитая структура, обусловленная взаимодействием аминогрупп ПА6 с малеиновыми группами «Паволана», что также подтверждается снижением ε_p от 104 до 18%. Показана возможность использования в качестве эластифицирующих агентов антипиренованного ПА 6 малеинизированного сополимера этилен-1-октена. Опытными промышленными испытаниями установлено, что применение небольших количеств полиэтилена и малеинизированного компатибилизатора в сочетании с 0,5 мас. % добавки «Паволан» и 10 мас. % АП6-1, позволяет вести переработку материала при температурах расплава 240–250°C. В данном случае выделение и осаждение на формующей оснастке антипирена минимально, что позволяет вести переработку материала в непрерывном режиме работы линии гофрирования минимум 18 ч [2, 4–6, 10, 11, 14].

Рекомендации по практическому использованию

Разработаны рецептурные составы огнестойких полиамидных композитов для переработки методами литья и экструзии. Установлены оптимальные технологические параметры компаундирования и получения гранулированных полиамидных композиций, содержащих порошкообразные замедлители горения.

Проведены опытно-промышленные испытания разработанных композитов для производства гранулированных полимерных материалов на экструзионно-грануляционной линии ОАО «Гродно Азот» (акты апробации от 13.11.2012г. и от 18.12.2012 г.). По результатам испытаний материалы приняты в серийное производство.

Огнестойкий стеклонаполненный композит получил наименование «Гроднамид ПА6С1-СВ30», черный и выпускается по ТУ ВУ 500036524.143-2012. Смесевой экструзионный композит получил наименование «Гроднамид ПА6-Э2-С», черный и выпускается согласно ТУ ВУ 500036524.137-2012.

За период январь 2013г. – декабрь 2014 г. на предприятии произведено и реализовано потребителям 121,530 тонн готового гранулированного материала, прибыль от реализации которого составила 198,3 млн рублей (Приложение К).

Проведены опытно-промышленные испытания разработанного огнестойкого стеклонаполненного композита при производстве изолятора клеммной светотехнической колодки ЧУП «Промбрис» (г. Брест). На промышленном

оборудовании ООО «Компамид Инженерные Пластики» (г. Москва) выпущена опытно-промышленная партия электротехнических изделий «Опорный полимерный изолятор ИОРП-10» в количестве 10000 штук. Опытно-промышленная партия изделий соответствует установленным техническим требованиям и реализована потребителям.

Проведены опытно-промышленные испытания смесового экструзионного композита при производстве изделия «Трубка гибкая гофрированная». На линии гофрирования ООО «Компамид Инженерные Пластики» (г. Москва) выпущена опытно-промышленная партия в количестве 15 бухт по 50 м, соответствующая установленным техническим требованиям. Изготовленные бухты гофрированной трубки реализованы потребителям.

Разработанные огнестойкие полиамидные композиты могут быть использованы на предприятиях, перерабатывающих гранулированные полимерные материалы методами литья под давлением (стеклонаполненный ПА композит) и экструзии (экструзионный ПА композит) и потребляющих изделия из них (ОАО «Минский электротехнический завод им. В. И. Козлова», ОАО «Электроаппаратура», ОАО «Ратон», УП «Вектор»).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи

1. Кляхина, М. А. Влияние технологических параметров компаундирования на свойства трудногорючего стеклонаполненного полиамида-6 / М. А. Кляхина, М. М. Ревяко // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 88–92.

2. Костюченко, М. А. Исследование влияния комбинированных антипиренов «фосфор-триазин» на горючесть и эксплуатационные свойства экструзионных полиамидов / М. А. Костюченко, М. М. Ревяко // Труды БГТУ. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2012. – С. 40–43.

3. Костюченко, М. А. Влияние триазинового и неорганического фосфорного ингибиторов горения на эксплуатационные свойства и стойкость к горению стеклонаполненного полиамида 6 / М. А. Костюченко, М. М. Ревяко // Известия НАН Б серия физико-технических наук. – № 2, 2013. – С. 21–24.

4. Костюченко, М. А. Разработка полиамидной трудновоспламеняемой композиции с улучшенной перерабатываемостью // М. А. Костюченко, М. М. Ревяко // Труды БГТУ. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2013. – С. 109–112.

5. Костюченко, М. А. Оценка возможности применения стеклонаполненного полиамида-6 с пониженной горючестью в производстве электротехнических изделий с жесткими условиями эксплуатации / М. А.

Костюченко, М. М. Ревяко // *Материалы. Технологии. Инструменты.* – 2014. – Т. 17, № 2. – С. 58–61.

6. Костюченко, М. А. Термоокислительная деструкция и горение полимерных композиций на основе полиамида 6 / М. А. Костюченко, М. М. Ревяко // *Известия НАН Б серия химических наук.* – № 3, 2014. – С. 89–93.

7. Костюченко, М. А. Исследование влияния азотфосфорсодержащего антипирена на термоокислительную деструкцию и горение армированного стекловолокном полиамида-6 // М. А. Костюченко, М. М. Ревяко // *Труды БГТУ. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология.* – 2014. – С. 60–63.

Материалы конференций

8. Костюченко, М. А. Основные аспекты действия азотфосфорсодержащего замедлителя горения в полимерных композициях на основе полиамида-6 / М. А. Костюченко, М. М. Ревяко // *Материалы докладов 47 Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов / УО «БГТУ».* – Витебск, 2014. – С. 287–288.

9. Костюченко, М. А. Полимерная композиция на основе полиамида-6 для производства электротехнических изделий / М. А. Костюченко // *«Химия и химическая технология в XXI веке»: Материалы XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва (г. Томск, 26–29 мая 2014 г.) / Изд-во Томского политехнического университета. Том 2.* – Томск:, 2014. – С. 280–281.

Тезисы докладов

10. Костюченко, М. А. Исследование влияния комбинированных антипиренов «фосфор-триазин» на горючесть и эксплуатационные свойства экструзионных полиамидов / М. А. Костюченко, М. М. Ревяко // *Технология органических веществ : тезисы 76-й науч.-технич. конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 13-20 февраля 2012 г. [Электронный ресурс] / отв. за издание И. М. Жарский; УО «БГТУ».* – Минск: БГТУ, 2012. – 76 с.

11. Костюченко, М. А. Разработка полиамидной трудновоспламеняемой экструзионной композиции с улучшенной перерабатываемостью / М. А. Костюченко, М. М. Ревяко // *Технология органических веществ: тезисы 77-й науч.-технич. конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 04–09 февраля 2013 г. [Электронный ресурс] / отв. за издание И. М. Жарский; УО «БГТУ».* – Минск: БГТУ, 2013. – С. 33.

12. Костюченко, М. А. Исследование процессов термоокислительной деструкции и горения антипирированных стеклонаполненных полиамидных композиций / М. А. Костюченко, М. М. Ревяко // *Технология органических веществ : тезисы 78-й науч.-техн. конференции профессорско-*

преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 3–13 февраля 2014 г. [Электронный ресурс] / отв. за издание И. М. Жарский; УО БГТУ. – Минск : БГТУ, 2014. – С. 46.

13. Костюченко, М. А. Разработка армированной стекловолокном полиамидной композиции с пониженной горючестью / М. А. Костюченко, М. М. Ревяко // Шестьдесят седьмая региональная научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 23 апреля 2014 г., Ярославль. Ч. 1 : тез. докл. – Ярославль : Изд-во ЯГТУ, 2014. – С. 122.

Заявка на патент

14. Полиамидная композиция с пониженной горючестью : заявка №а 20150351 / М. А. Костюченко, М. М. Ревяко. Дата подачи 26.06.2015.

РЕЗЮМЕ

Костюченко Мария Александровна

Огнестойкие стеклонаполненные и смесевые экструзионные композиты
на основе полиамида 6

Ключевые слова: полиамид 6, антипирен, стекловолокно, полимерный сплав, триазиновое соединение, красный фосфор, компаундирование.

Цель работы: разработать технологию литьевого стеклонаполненного и смесевого экструзионного композитов с пониженной горючестью, не содержащих галогены, на основе полиамида 6 (ПА 6) и оценить влияние порошкообразных замедлителей горения и технологии их введения на огнестойкость и физико-механические свойства полученных материалов.

Методы исследования: методы определения огнестойкости (ГОСТ 28157-89 и СТБ ИЕС 60695-2-12/13), электроизоляционных свойств (ГОСТ 6433.3-71 и СТБ ИЕС 60112); ПТР (ГОСТ 11645-73); методы определения механических свойств (прочность при растяжении и относительное удлинение ГОСТ 11262-80, изгибающее напряжение ГОСТ 4648-71, модули упругости ГОСТ 9550-81, ударная вязкость ГОСТ 4647-80, температура изгиба под нагрузкой ГОСТ 12021-84); комплексный термический (ТГ, ДТГ и ДСК) анализ (METTLER TOLEDO TGA/DSC1), сканирующая электронная микроскопия (JEOL JSM-5610 LV) и ИК-спектроскопия (Nexus E. S. P.).

Полученные результаты и их новизна: в ходе исследований установлено, что антипирирующий состав на основе меламин и красного фосфора является эффективным огнезащитным компонентом для стеклонаполненного и смесевого ПА 6, механизм действия которого аналогичен ранее установленному для ненаполненного полимера.

Эффективным регулятором текучести расплава ПА 6 является сополимер терминальных алкенов и малеинового ангидрида «Паволан», введение которого в полимер в количестве до 2 мас. % снижает его ПТР в 6 раз.

Технология компаундирования с разделением на зоны диспергирующего смешения ПА 6 с антипиренами и зону резания пучков стекловолокна с последующим дистрибутивным смешением компонентов позволяет получить стеклонаполненный огнестойкий материал с высокими прочностью (136 МПа) при растяжении и ударной вязкостью (42 кДж/м²).

Степень использования: разработаны и промышленно выпускаются огнестойкие стеклонаполненный и смесевой экструзионный полиамидные композиты.

Область применения: химическая промышленность; предприятия по переработке полимеров.

РЭЗІЮМЭ

Касцючэнка Марыя Аляксандраўна

Вогнеўстойлівыя шклонапоўненыя і сумесевыя экструзійныя кампазіты
на аснове поліаміду 6

Ключавыя словы: поліамід 6, антыпірэн, шкловалакно, палімерны сплаў, трызінавае злучэнне, чырвоны фосфар, кампаўндзіраванне.

Мэта працы: распрацаваць тэхналогію ліццёвага шклонапоўнененага і сумесевага экструзійнага кампазітаў з паніжанай гаручасцю, якія не змяшчаюць галагены, на аснове поліаміду 6 (ПА 6), і ацаніць уплыў парашкападобных запавольнікаў гарэння і тэхналогіі іх увядзення на вогнеўстойлівасць і фізіка-механічныя ўласцівасці атрыманых матэрыялаў.

Метады даследавання: метады вызначэння вогнеўстойлівасці (ДАСТ 28157-89 і СТБ ІЕС 60695-2-12/13), электраізаляцыйных ўласцівасцей (ДАСТ 6433.3-71 і СТБ ІЕС 60112); ПЦР (ДАСТ 11645-73); метады вызначэння механічных ўласцівасцей (трываласць пры расцяжэнні і адноснае падаўжэнне ДАСТ 11262-80, выгінальнае напружанне ДАСТ 4648-71, модуль пругкасці ДАСТ 9550-81, ударная вязкасць ДАСТ 4647-80, тэмпература выгібу пад нагрузкай ДАСТ 12021-84); комплексны тэрмічны (ТГ, ДТГ і ДСК) аналіз (METTLER TOLEDO TGA/DSC1), сканавальная электронная мікраскапія (JEOL JSM-5610 LV) і ІЧ-спектраскапія (Nexus E. S. P.).

Атрыманыя вынікі і іх навізна: у ходзе даследаванняў устаноўлена, што антыпірэнавы склад на аснове меламіну і чырвонага фосфару з'яўляецца эфектыўным вогнеахоўным кампанентам для шклонапоўненага і сумесевага ПА 6, механізм дзеяння якога аналагічны раней устаноўленаму для ненапоўненага палімера.

Эфектыўным рэгулятарам цякучасці расплаву ПА 6 з'яўляецца супалімер тэрмінальных алкенаў і малеіновага ангідрыду «Паволан», увядзенне якога ў палімер у колькасці да 2 мас. % зніжае яго ПЦР ў 6 разоў.

Тэхналогія кампаўндзіравання з падзелам на зоны дыспергіраванага змешвання ПА 6 з антыпірэнамі і зону рэзання пучкоў шкловалакна з наступным дыстрыбутыўным змешваннем кампанентаў дазваляе атрымаць шклонапоўнены вогнеўстойлівы матэрыял з высокімі трываласцю пры расцяжэнні (136 МПа) і ўдарнай вязкасцю (42 кДж/м²).

Ступень выкарыстання: распрацаваны і прамыслова выпускаюцца вогнеўстойлівыя шклонапоўненыя і сумесевыя экструзійныя поліамідныя кампазіты.

Вобласць ужывання: хімічная прамысловасць, прадпрыемствы па перапрацоўцы палімераў.

SUMMARY

Maria A. Kostosuchenko

Fireproof glass-fiber reinforced and blended extrusion compounds based on polyamide 6

Key words: polyamide 6, flame retardant, glass fiber, polymer alloy, triazine compound, red phosphorus, compounding.

The aim of the research: develop technology of injection molding glass-fiber reinforced and blended extrusion compounds with reduced combustibility, halogen-free, based on polyamide 6 (PA 6), and to evaluate the effect of powdered flame retardants and feeding technology on the fire resistance and physical and mechanical properties of the materials.

The methods of the research: methods for the determination of flame resistance (GOST 28157-89 and STB IEC 60695-2-12/13), dielectric properties (GOST 6433/3-71 and STB IEC 60112); MFI (GOST 11645-73); methods for the determination of mechanical properties (tensile strength and elongation at break GOST 11262-80, flexural stress GOST 4648-71, moduli of elasticity GOST 9550-81, impact strength GOST 4647-80, temperature of deflection under load GOST 12021-84); complex thermal (TG, DTG and DSC) analysis, scanning electron microscopy (JEOL JSM-5610 LV) and FTIR method (Nexus E. S. P.).

Results and novelty: Flame retardant mix based on melamine and red phosphorus is effective fire proof component for glass fiber reinforced and blended PA 6, which mechanism of action is similar to previously described for unfilled polymer.

Effective melt flow regulator of polyamide 6 is a copolymer of terminal alkenes and maleic anhydride «Pavolan», which introduction into the polymer in an amount up to 2 wt. % reduces its MFR 6 times.

Compounding technology of zoning of the dispersing mixing of polyamide 6 with flame retardants and glass fiber bundles cutting followed by distributive mixing of components provides a glass-reinforced flame-retardant material with high tensile strength (136 MPa) and toughness (42 kJ/m²).

Extent of use: fireproof glass-fiber reinforced and blended extrusion polyamide compounds were developed and are manufacturing now.

Application: chemical industry, polymer processing.

Научное издание

Костюченко Мария Александровна

**ОГНЕСТОЙКИЕ СТЕКЛОПОЛНЕННЫЕ
И СМЕСЕВЫЕ ЭКСТРУЗИОННЫЕ КОМПОЗИТЫ
НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 6**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности
05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

Ответственный за выпуск М. А. Костюченко

Подписано в печать 30.09.2015 Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,3.
Тираж 60 экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.