

УДК 678.2:614.841.41

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

### РАЗРАБОТКА ПОЛИАМИДНОЙ ТРУДНОВОСПЛАМЕНЯЕМОЙ КОМПОЗИЦИИ С УЛУЧШЕННОЙ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОСТЬЮ

Статья описывает влияние снижения содержания комбинированного антипирена (триазин и красный фосфор) и функционализированного олефинового сополимера на эксплуатационные свойства полимерных композиций на основе полиамида-6, а также их технологичность при переработке методом экструзии. Оптимальная по составу и конечным свойствам полиамидная композиция предлагается для использования в производстве гофрированных трубок электрических жгутов.

Article describes influence of reduction of complex flame-retardant (triazine and red phosphorus) and grafted olefin copolymer on performance characteristics of polymeric compositions based on polyamide-6, and also on their extrusion processability. Optimum on structure and final properties polyamide composition is offered for use in manufacture of corrugated tubes for electric harness.

**Введение.** Инженерные пластики и композиции специального назначения на их основе получили широкое применение среди полимеров в современной промышленности благодаря присущему им комплексу механических и эксплуатационных свойств: легкость, высокая удельная прочность, стойкость к агрессивным средам, диэлектрические и прочие свойства. Для использования в некоторых отраслях промышленности (машиностроение, строительная и электротехническая отрасли и др.), где применение полимеров ограничено по причине их горючести, разрабатывается целый спектр трудно воспламеняемых композиций.

К примеру, для производства гофрированных трубок условным диаметром 7,5–17 мм в УП «Вектор» (г. Щучин) используются трудно воспламеняемые полиамидные композиции. Трубки применяются для укладки электрических жгутов в транспортных средствах. В ходе расширенных производственных испытаний ранее разработанной и апробированной экструзионной композиции [1] переработчик определил необходимость улучшения технологичности полиамидной композиции за счет снижения количества осаждающихся на поверхности формирующих органов экструзионной установки компонентов антипирена. Изготовленные из улучшенной композиции трубки должны обладать трудно воспламеняемыми свойствами и достаточной гибкостью.

Склонность к самопроизвольному затуханию после удаления небольшого источника пламени (спичка, окурок, зажигалка) зависит от характера распространения пламени по поверхности полимера. Общая схема распространения пламени представлена на рис. 1 [2].

Диффузионное пламя продвигается по поверхности деструктирующего полимера. Температура поверхности полимера (500°C) ниже, чем температура диффузионного пламени и

температура на границе пламени, где протекает реакция с кислородом (1200°C).

На поверхность распространения пламени также воздействует теплота, выделившаяся при сгорании полимера. Увеличение количества тепла, образующегося при горении полимера, приводит к возрастанию количества тепла, выделяющегося в область пламени; таким образом поддерживается цикл горения. Одновременно с быстропротекающими газофазными реакциями имеют место более медленные: дымо-, саже- и коксообразование.

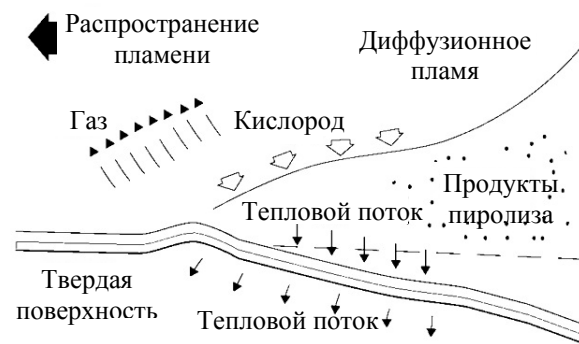


Рис. 1. Схема распространения пламени

К основным полимерным добавкам для снижения горючести относятся галоген-, фосфор-, азотсодержащие антипирены, а также целый ряд неорганических солей окислов и гидроокисей. Главным их свойством является эффективность ингибирования газофазных процессов горения или твердофазное коксообразование, приводящее к формированию защитного карбонизованного слоя, который является прекрасным термодиффузионным барьером.

Одним из наиболее распространенных негалогенсодержащих антипиренов для неармированных алифатических полиамидов является

меламин и его производные (цианурат меламина, димеламинфосфат, меламинпирофосфат). Механизм действия [3] меламинсодержащих 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.

Меламин и его соли индуцируют разрыв Н-С(О) связей в полиамиде-6, вследствие чего возрастает роль сшивания и карбонизации полимера. Некоторая часть меламина остается в конденсированной фазе, постепенно превращаясь в производные меламина и мелона при нагревании.

Довольно необычный механизм разрыва  $\text{C}_6\text{H}_2\text{-C}(\text{O})$  связей в макромолекуле полиамида был предложен для композиций, содержащих меламин [4] (рис. 2).

Образующиеся в процессе первичного разрыва цепи изоциануратные концевые фрагменты могут подвергаться димеризации с образованием карбодиимида либо тримеризации, приводящей к *N*-алкилизотиоцианурату. В результате этих вторичных процессов растет термостойкость твердофазного кокса.

Известно применение фосфорсодержащих соединений в качестве интумесцентных добавок, а также красного фосфора, который является эффективным антипиреном для полиамидов. Красный фосфор при нагревании в инертной атмосфере взаимодействует с полиамидом с образованием фосфорных эфиров. В то же время обнаружено, что в ходе термического разложения в композиции полиамида с красным фосфором образуется большее количество свободных радикалов, чем в чистом полиамиде. Более того, время жизни этих радикалов значительно больше, чем в чистом ПА-6, что указывает на различную их реакционную способность и химическую природу. В результате предложено два возможных пути взаимодейст-

вия красного фосфора с полиамидом: радикальный механизм взаимодействия, в соответствии с которым радикалы, образующиеся при разрыве полимерных цепей красного фосфора, взаимодействуют с амидными группами полиамида, давая фосфорные эфиры, и второй – путем взаимодействия фосфора с адсорбированной и выделяющейся в ходе термолитического разложения полиамида водой, давая фосфористые кислоты и фосфин, которые, в свою очередь, взаимодействуют с полиамидом.

**Основная часть.** Целью данной работы является улучшение технологичности ранее апробированной УП «Вектор» полиамидной композиции. Выделяющийся в виде белого порошка при переработке компонент антипирена представляет собой твердые частицы меламина. В ходе термогравиметрических исследований триазиновых соединений [3] установлено, что потеря массы (возгонка) меламина начинается уже при температурах 240–250°C. В технологическом процессе производства гофрированных труб применяется одношнековый экструдер без зоны дегазации с удлиненным необогреваемым дорном. Установленные температуры по зонам экструдера: 220; 230; 240; 235°C. На полимерный расплав дополнительно воздействует напряжение сдвига, возникающее в зазоре между шнеком и материальным цилиндром, что приводит к локальным разогревам расплава и наполнителей. Это вызывает возгонку меламина с его последующим осаждением в виде белого порошка на формирующей оснастке экструзионной установки (дорн, траки).

Вероятным путем снижения количества выделяющегося порошка является снижение содержания как антипирена, так и эластифицирующего модификатора (малеинизированный сополимер этилен-1-октена) в композиции.

В качестве замедлителя горения используется антипирен «АПБ-1», представляющий собой смесь 1,3,5-триазин-2,4,6-триамина (76 мас. %) и красного фосфора (24 мас. %).

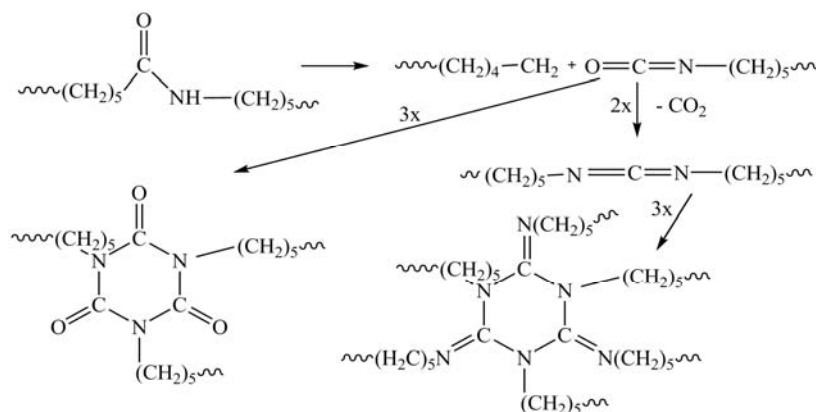


Рис. 2. Механизм термодеструкции композиции полиамида-6 и меламина

Использование комбинации таких антипиренов, как меламина и красный фосфор, позволяет внести изменения в механизм распространения пламени (рис. 1) за счет:

- снижения концентрации горючих продуктов горения в газовой фазе;
- образования термодиффузионного барьера на поверхности горящего полимера.

Для производства полимерных композиций был использован полиамид-6 с характеристиками, представленными в табл. 1.

Таблица 1  
Характеристики базового ПА-6

Показатель	Значение
ПТР (230°C; 2,16 кгс), г/10мин	5,5
Ударная вязкость по Шарпи на образцах без надреза, кДж/м <sup>2</sup>	не разрушается
Предел прочности при растяжении, МПа	79
Относительное удлинение при разрыве, %	101

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 – 400 мин<sup>-1</sup>, температура по зонам экструдера – 255–275°C.

В табл. 2 представлен массовый состав композиций.

Таблица 2  
Массовый состав композиций, %

Компонент	Ранее апробированная композиция	Образец	
		№ 1	№ 2
Полиамид-6	61,5	88,0	78,0
Антипирен «АП6-1»	20,0	2,0	10,0
Сополимер этилен-1-октена	17,0	8,0	10,0
30%-ный концентрат углерода технического	1,5	2,0	2,0

Горючесть и эксплуатационные свойства полиамидных композиций определялись согласно стандартным методикам:

- категория стойкости к горению;
- показатель текучести расплава;
- ударная вязкость по Шарпи, в том числе при отрицательных температурах;
- предел прочности и модуль упругости при растяжении, удлинение при разрыве.

Определение показателя текучести расплава (ПТР) позволит определить реологические свойства композиций и сравнить перерабатывающую способность новых композиций

и ранее апробированной (ПТР = 14,9 г/10мин при температуре 275°C и нагрузке 2,16 кгс).

Результаты определения ПТР экструзионных композиций (образцы № 1 и 2) и базового полиамида-6 представлены на рис. 3.

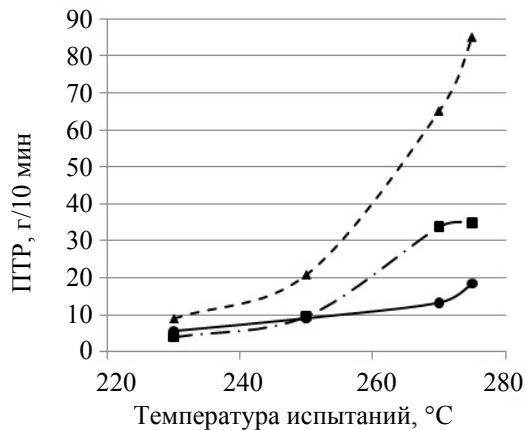


Рис. 3. Зависимость ПТР полиамидных композиций и ПА-6 от температуры:

● – ПА-6; ▲ – образец № 1; ■ – образец № 2

Триазинные соединения инициируют реакцию деструкции полиамида-6, что приводит к снижению молекулярной массы и повышению текучести. Уменьшение содержания функционализованного олефинового сополимера и антипирена до соотношения 1 к 4 не позволяет нивелировать негативное влияние антипирена на реологические свойства полиамида-6. Снижение содержания сополимера от 10 до 2 мас. % повышает ПТР композиции в 2,5 раза. На основании полученных данных можно предположить, что образец № 1 не пригоден для переработки в гофрированные трубки. Образец № 2 характеризуется менее экстремальной зависимостью ПТР от температуры, более высокой термической стабильностью расплава.

Результаты физико-механических испытаний полученных полиамидных композиций приведены в табл. 3.

Ангидридные группы функционализованного сополимера реагируют с концевыми аминогруппами полиамида-6 в процессе смешения в расплаве и образуется сополимер. За счет физического и химического взаимодействия промежуточного слоя с фазами ПА-6 и сополимера их совместимость, а следовательно, и эластичность всей композиции значительно повышается. Содержание олефинового сополимера в количестве 10 мас. % и антипирена в количестве 10 мас. % позволяет снизить негативное влияние агломерации частичек антипирена на ударную вязкость полиамидной композиции.

Физико-механические свойства и горючесть полиамидных композиций

Наименование показателя	Ранее апробированная композиция	Образец № 1	Образец № 2
Ударная вязкость по Шарпи на образцах без надреза, кДж/м <sup>2</sup>			
– при +23°С	71	48	66
– при –40°С*	95	23	74
– при –60°С*	93	13	73
Прочность при растяжении, МПа	45	75	56
Относительное удлинение при разрыве, %	13	5	7
Модуль упругости при растяжении, МПа	2312	3850	2551
Категория стойкости к горению	ПВ-2	ПВ-2	ПВ-2
Суммарное время горения пяти образцов, с	71	114	158

\* Испытания при отрицательных температурах проводились на образцах, кондиционированных в условиях температуры +23°С и влажности 70% в течение 2 недель.

Степень жесткости образца № 2 сравнима с ранее апробированной рецептурой, что подтверждается значениями ударной вязкости и модуля упругости: 66 и 71 кДж/м<sup>2</sup> и 2551 и 2312 МПа соответственно. Общее время горения составило 158 с, что в два раза больше, чем при испытаниях ранее апробированной композиции. Образец № 2 имеет категорию стойкости к горению ПВ-2, т. е. характеризуется самопроизвольным затуханием после удаления источника пламени.

**Заключение.** С уменьшением содержания более горючего, чем ПА-6, олефинового сополимера оказывается возможным снизить и количество антипирена, что приводит:

- к снижению негативного влияния меламина на пластичность конечной полиамидной композиции (гибкость трубок);
- к снижению выделения паров меламина при переработке (технологичность композиции).

В УП «Вектор» проведены первоначальные производственные испытания полиамидной композиции (образец № 2), выпущенной на предприятии ПТК «Химволокно» (г. Гродно). В ходе переработки отмечено снижение количества осаждающегося антипирена. По результатам испытаний готовая трубка соответствует установленным требованиям в части гибкости и внешнего вида, однако не все из испытанных образцов затухают после удаления источника пламени. Применение полимерных модифика-

торов, позволяющее снизить содержание горючей полиолефиновой фракции при сохранении гибкости трубки, является перспективным направлением. УП «Вектор» заинтересован в продолжении совместного сотрудничества по разработке полиамидной экструзионной композиции.

#### Литература

1. Костюченко, М. А. Исследование влияния комбинированных антипиренов «фосфор + триазин» на горючесть и эксплуатационные свойства экструзионных полиамидов / М. А. Костюченко, М. М. Ревяко // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 40–43.
2. Horrocks, A. R. Fire Retardant Materials / A. R. Horrocks, D. Price. – Abington: Woodhead Publishing Ltd, 2001. – 429 p.
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. Levchik, S. V. Effect of the fire-retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal decomposition of aliphatic polyamides: Part II – polyamide 6 / S. V. Levchik, L. Costa, G. Camino // Polymer Degradation and Stability. – 1992. – Vol. 36. – P. 229–237.

Поступила 01.03.2013