

ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

КАРАНДАШОВ О. Г.

*аспірант кафедри технології пластичних мас
і біологічно активних полімерів*

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут»

м. Харків, Україна

АВРАМЕНКО В. Л.

*кандидат технічних наук, професор
завідувач кафедри технології пластичних мас
і біологічно активних полімерів*

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут»

м. Харків, Україна

ПІДГОРНА Л. П.

*кандидат технічних наук, доцент
доцент кафедри технології пластичних мас
і біологічно активних полімерів*

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут»

м. Харків, Україна

Полімерні композиційні матеріали (ПКМ) на основі термопластичних і термореактивних зв'язних завдяки цілому комплексу властивостей – високій міцності, хімічній стійкості мають широке застосування в промисловості і техніці. Існуючі методи переробки ПКМ дозволяють одержувати з них багато

різних виробів для потреб машинобудування, автомобільного, повітряного, залізничного і морського транспорту, будівельної, електро – радіотехнічної, харчової і пакувальної галузей, гумової промисловості. Суттєву роль ПКМ відіграють у медицині. Сучасні галузі культури – друк, кіно, радіо, телебачення прямо або опосередковано пов'язані із застосуванням ПКМ.

Галузі застосування ПКМ постійно розширюються і в кожній з них відіграють суттєву роль експлуатаційні властивості ПКМ, тому до них пред'являються жорсткі вимоги – негорючість (важкогорючість), зносостійкість, стійкість до різних експлуатаційних середовищ.

Прогрес впровадження в промисловості ПКМ має і негативну сторону, яка обумовлена високою горючістю більшості полімерів, що випускаються. Тому в багатьох галузях промисловості і техніки до ПКМ пред'являються жорсткі вимоги з вогнестійкості або горючості.

На сьогоднішній день існує велике різноманіття стандартів з визначенням горючості полімерних матеріалів. Багато з них за своєю суттю є схожими [1-3].

Горючість ПКМ при цьому характеризують:

1. Часом горіння після видалення зразка з полум'я;
2. Швидкістю розповсюдження полум'я;
3. Наявністю падаючих горючих крапель;
4. Здатністю крапель, падаючи з висоти 30 см, підпалювати вату.

Згідно [4] ПКМ за здібністю підтримувати полум'я розподіляють на 3 групи.

Другим показником оцінки горючості ПКМ є кисневий індекс [5]. Вважають, що цей метод дає найбільш достовірну інформацію про горючість ПКМ. Саме він рекомендований Міжнародною організацією зі стандартизації (ISO) для оцінки горючості полімерів.

Розрізняють негорючі, важкогорючі та горючі матеріали [6]. Враховуючи вищенаведене для більшості ПКМ постає завдання зниження їх горючості.

Методи зниження горючості ґрунтуються на наступних принципах [7]:

1. Зміна теплового балансу полум'я за рахунок збільшення різного роду теплових втрат;
2. Зниження потоку тепла від полум'я на полімер за рахунок створення захисних шарів, наприклад, з утворенням коксу;
3. Зменшення швидкості газифікації полімеру;
4. Зміна співвідношення горючих і негорючих продуктів розкладу матеріалу на користь негорючих.

Існує декілька способів надання вогнестійкості полімерам і матеріалам на їх основі [1]:

1. Вогнезахист полімерів та ПКМ;
2. Введення до складу полімерів антипіренів;
3. Модифікація полімерів реакційноздатними сполуками;
4. Введення негорючих наповнювачів в процесі одержання ПКМ.

Всі ці способи доволі детально описані в літературі [7, 8, 9, 10].

Особливо слід зупинитись на способі зниження горючості полімерних матеріалів шляхом введення наповнювачів.

Поєднання полімерів з наповнювачами дозволяє одержати композиційні матеріали з новими фізико-хімічними, технологічними і експлуатаційними властивостями. Наповнювачі здатні по різному впливати на полімери, що обумовлює високу ефективність їх використання.

Мета даної роботи – дослідження горючості поліаміду ПА-6 а також епоксидних склопластиків зрізними наповнювачами, одержаних методом косошарого поздовжньо-поперечного намотування.

Зразки ПКМ на основі поліаміду 6 одержували шляхом змішування з поліамідом синтетичного алюмосилікату. $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,8 \text{H}_2\text{O}$, поліфосфату аммонія.

Наповнювачі в ПА 6 вводили як шляхом змішування на екструдері (температура по зонам I – 220⁰С, II – 245⁰С, III – 265⁰С, IV – 270⁰С), так і в процесі полімеризації ε-капролактаму.

Вогнебезпечність ПКМ визначали за стандартом UL-94.

Таблиця 1 – Властивості ПКМ на основі ПА-6, які отримані введенням наповнювачів при полімеризації ϵ -капролактаму

№ полі-мера	Наповнювач	Вміст наповнювача, % мас.	Випробування за стандартом UL-94		Кисневий індекс, %	Руйнівна напруга при вигині, МПа	Ударна в'язкість, кДж/м ²
			Горизонтальне	Вертикальне			
1	Ненаповнений	0	V ₂	V ₂	19	120	11,2
2	Амонійполіфосфат	5	V ₁	V ₂	24	110	8,7
3	Амонійполіфосфат	10	V ₀	V ₁	26	115	9,3
4	Монтморилоніт	1	V ₁	V ₂	27	133	10,6
5	Монтморилоніт + амонійполіфосфат	1+10	V ₀	V ₁	30	135	8,9
6	Цеоліт синтетичний	5	V ₂	V ₂	23	132,5	8,4
7	Цеоліт синтетичний	10	V ₁	V ₂	25	139	7,6
8	Цеоліт синтетичний модифікований	5	V ₁	V ₂	23	132	8,3
9	Цеоліт синтетичний модифікований	10	V ₀	V ₁	32	139	5,0

Таблиця 2 – Властивості ПКМ на основі ПА 6, які отримані введенням наповнювачів змішуванням гранул ПА 6 та наповнювачів екструзією

№ полі-мера	Наповнювач	Вміст наповнювача, % мас.	Випробування за стандартом UL-94		Кисневий індекс, %	Руйнівна напруга при вигині, МПа	Ударна в'язкість, кДж/м ²
			Горизонтальне	Вертикальне			
1	Ненаповнений	0	V ₂	V ₂	19	108,4	7,07
2'	Амонійполіфосфат	5	V ₁	V ₂	25	97	6,4

	ат						
3'	Амонійполіфосфат	10	V ₀	V ₀	29	105	7,3
4'	О-монтморилоніт	1	V ₂	V ₂	26	128	9,0
5'	Амонійполіфосфат + о-монтморилоніт	10+1	V ₀	V ₁	32	130	7,0
6'	Цеоліт	5	V ₂	V ₂	21	116,6	5,93
7'	Цеоліт	10	V ₂	V ₂	23	122,7	5,09
8'	Цеоліт модифікований	5	V ₂	V ₂	23	120,8	4,39
9'	Цеоліт модифікований	10	V ₂	V ₁	26	120,6	1,99

Експериментальні дані по визначенню горючості і фізико-механічних властивостей ПКМ на основі поліаміду ПА 6 і різних наповнювачів наведені в табл. 1, 2.

З таблиці 1 видно, що найгірші показники стійкості до горіння (V₂) має вихідний зразок ПА 6, що не вміщує наповнювача (зразок 1). Його кисневий індекс складає 19%. Добавка в процесі полімеризації амонійполіфосфату 5% мас. (зразок 2) і 10% (зразок 3) приводить до підвищення стійкості ПА 6 до горіння. Кисневий індекс зразків 2 та 3 складає 24% і 26% відповідно.

Найкращі показники за стандартом UL-94 в горизонтальному напрямку (V₀) і у вертикальному (V₁) має композиція ПА-6 з добавкою 10 % мас. амонійполіфосфату (зразок 3).

Враховуючи те, що до легкозайманих полімерів за стандартом ASTM Д 2863 відносяться полімери, що мають кисневий індекс менший за 21%, можна говорити про те, що вихідний ПА-6 відноситься до легкозайманих полімерів, в той час як композиції з ПА 6, що вміщують амонійполіфосфат (зразки 2 і 3) відносяться до самозатухаючих.

Наявність амонійполіфосфату дещо знижує ударну в'язкість ПКМ, що вочевидь пов'язано зі збільшенням жорсткості ПКМ у зв'язку з наявністю в ньому жорсткої неорганічної фази.

В цій же таблиці наведені дані про ПКМ, що вміщують 1% органомодифікованого монтморилоніту та 1% органомодифікованого монтморилоніту і 10% амонійполіфосфату. Враховуючи те, що ПА-6 з органомодифікованим монтморилонітом, який є шаруватим алюмосилікатом, може утворювати наноккомпозити [11], що сприяє зниженню горючості ПКМ (зразок 4). Кисневий індекс при цьому зростає на 8% у порівнянні з вихідним ПА-6 (зразок 1).

С іншого боку добавка до 1% органомодифікованого монтморилоніту і амонійполіфосфату у кількості 10 % ще в більший мірі знижує горючість одержаного ПКМ. При цьому спостерігається підвищення кисневого індексу на 11%.

Слід також зазначити, що зниження ударної в'язкості у зразках, вміщуючих о-монтморилоніт і збільшення руйнівної напруги пов'язане з посилюючою дією дисперсного наповнювача з високорозвиненою поверхнею, що приводить до збільшення жорсткості ПКМ.

В табл. 2 також наведені експериментальні дані за горючістю і фізико-механічними властивостями композицій на основі ПА 6 та 5% і 10% немодифікованого цеоліту (зразки 6, 7) і модифікованого цеоліту з іммобілізованим на його поверхню амонійполіфосфатом (зразки 8 і 9). Введення немодифікованого цеоліту NaA також призводить до зниження горючості ПКМ, але в меншій мірі у порівнянні з органомодифікованим монтморилонітом. Кисневий індекс при цьому зростає на 4 і 6 % відповідно. При цьому руйнівна напруга при збільшенні концентрації наповнювача з 5 до 10 % трохи збільшується, а ударна в'язкість знижується. Така зміна фізико-механічних властивостей ПКМ аналогічна зміні фізико-механічних властивостей ПКМ з органомодифікованим монтморилонітом, що вочевидь пов'язане з загальною посилюючою дією дисперсного наповнювача.

Введення в ПКМ модифікованого амонійполіфосфату цеоліту (зразки 8 і 9) призводить до більш суттєвого зниження горючості при одержанні тих же самих тенденцій для зміни показників фізико-механічних властивостей, що і у

зразків ПКМ з немодифікованим наповнювачем. Зі збільшенням концентрації модифікованого цеоліту с 5 до 10% кисневий індекс композиції зростає на 4 і 13 % відповідно.

Експериментальні дані за горючістю і фізико-механічним властивостям зразків ПКМ, які одержані полімеризаційним методом порівнювали з аналогічними даними властивостей ПКМ, одержаними при змішуванням в екструдері. Екструзійні зразки ПКМ характеризуються збільшенням кисневого індексу на 6 % (зразок 2') і 10 % (зразок 3').

Порівнянням експериментальних даних, наведених табл. 1 і 2, можливо зробити висновок, що екструзійні зразки характеризуються практично однаковими значеннями кисневого індексу у порівнянні з полімеризаційними, однак при екструзійному методі спостерігається суттєве зниження показників фізико-механічних властивостей. На нашу думку це пов'язано з морфологічними особливостями ПКМ. З даних табл. 3 видно, що зі збільшенням кількості як модифікованого, так і немодифікованого цеоліта з 5 % до 10 % кисневий індекс ПКМ, збільшується з використанням немодифікованого цеоліту з 21 % до 23 % (зразок 6' і 7' відповідно), а модифікованим цеолітам с 23 % до 28 % (зразок 8' і 9' відповідно), що трохи нижче значення кисневого індексу полімеризаційних зразків.

Дослідження фізико-механічних властивостей зразків показали, що добавка цеоліту підвищує жорсткість ПКМ, що підтверджується зниженням ударної в'язкості зразків у порівнянні з вихідним ненаповненим ПА 6 і збільшенням значно руйнівної напруги при вигині. ПА 6 відноситься до термопластичних полімерів, тому представляє інтерес підвищення горючості склопластиків на основі термореактивних полімерів.

Вогнестійкість склопластикових виробів визначається хімічною природою матриці (полімерного компаунду) та майже не залежить від типу скляного наповнювача. Для дослідження отримані зразки з вихідного компаунду з наповнювачами, які повинні підвищити вогнетривкість без скляного наповнювача. Вихідний полімерний компаунду містить епоксидний

олігомер Epicote 828 (аналог ЕД-20), твердник МТНРА, та прискорювач DMP-30. Вонетривкі наповнювачі вводились в полімерний компаунд на стадії його приготування. Як вонетривкі наповнювачі використані амоній молібденовокислий (АМК), поліфосфат амонію (ПФА), триоксид сурми, борат цинку, тригідрат оксиду алюмінію, лужний карбонат магнію, воластоніт, графіт у кількості від 1-5% від маси полімерної ПКМ. Тверднення ПКМ здійснювали при температурі 110 °С протягом 1,5 – 3 годин. З метою поступового перебігу процесів усадки та регулювання процесів структурування ПКМ, ми залишали зразки в термошафі до охолодження. Для визначення вогнестійкості ПКМ за стандартом UL-94 виготовлені зразки розміром 126x12,7x3,2 мм.

Для випробування ПКМ на ударну в'язкість та руйнівне напруження при вигині готували зразки розмірами 15x10x1,5-4,5 мм (для випробування на приладі типу Динстат). Результати випробувань наведені у таблиці 3

Таблиця 3 – Властивості епоксидного КМ з різними наповнювачами

№ полі- мера	Наповнювач	Вміст наповню- вача, % мас.	Випробування за стандартом UL-94		Руйнівна напруга при вигині, МПа	Ударна в'язкість, кДж/м ²
			Гориз.	Вертик.		
1	Без наповнювача	0	V-1	V-1	45	5
2	АМК	1	V-1	V-1	55	24
3	АМК	3	V-1	V-1	46	4
4	АМК	5	V-0	V-0	37	2,5
5	ПФА	1	V-1	V-1	56	11
6	ПФА	3	V-1	V-1	50	20
7	ПФА	5	V-0	V-0	80	14
8	Триоксид сурми	1	V-1	V-1	94	6
9	Триоксид сурми	3	V-1	V-1	60	6
10	Триоксид сурми	5	V-0	V-0	58	4
11	Борат цинку	1	V-1	V-1	44	7
12	Борат цинку	3	V-1	V-1	60	6
13	Борат цинку	5	V-0	V-0	80	6
14	Тригідрат оксиду алюмінію	1	V-1	V-1	38	9
15	Тригідрат оксиду алюмінію	3	V-1	V-1	90	6,5
16	Тригідрат оксиду	5	V-1	V-1	29	4

	алюмінію					
17	Лужний карботан магнію	1	V-1	V-1	30	5
18	Лужний карботан магнію	3	V-1	V-1	30	3,5
19	Лужний карботан магнію	5	V-1	V-1	32	3,5
20	Воластаніт	1	V-1	V-1	61	18
21	Воластаніт	3	V-1	V-1	44	15
22	Воластаніт	5	V-1	V-1	48	16
23	Графіт	1	V-1	V-1	55	5
24	Графіт	3	V-1	V-1	48	3,5
25	Графіт	5	V-1	V-1	50	4

З таблиці видно, що найбільш вогнетривкі ПКМ виявилися композити, що вміщували 5% (АМК), 5% (ПФА), 5% триоксиду сурми та 5% борату цинку. Ці композити можливо віднести до категорії важкогорючих та замозатухаючих матеріалів.

Важливим буде вказати механізми полум'ягасіння для вище вказаних наповнювачів. Так поліфосфат амонію під впливом високої температури розкладається з виділенням негорючого газу, який утворює газовий шар, що покриває поверхню та перешкоджає доступу кисню. Залишок кислого амонію поліфосфату діє як каталізатор для реакції піноутворення при виділенні вільного радикалу у матеріалі. В процесі горіння вуглеводистий шар спучується без розплавлення, здійснюючи теплоізоляційну функцію та сповільнює горіння, причому при горінні утворюється дим з низьким вмістом отруйних газів.

Вважається, що амоній молібденовокислий знижує утворення диму за рахунок каталізу утворення фрагментів транс-полімеру, що робить неможливим утворення ароматичних елементів, характерних для кіптяви.

Полум'ягасні властивості борату цинку головним чином є наслідком його здатності утворювати міцного вугільного покриття після первинного вивільнення кристалічної води. Борат цинку зберігає кристалічну воду до температури 280-300 °С, що дозволяє використовувати цей продукт в полімерах, які потребують високотемпературної обробки. Цей наповнювач

прискорює утворення вуглецю та його спучення у твердій фазі, пригнічуючи післясвітіння та димоутворення за рахунок утворення дзеркального неорганічного покриття.

З таблиці видно, що при введенні наповнювачів, найбільше зростання ударної в'язкості спостерігається при вмісті 1% мас. амоній молібденовокислого. В результаті ми отримали значення, яке у 5,3 рази перевищує значення ударної в'язкості для зразків без наповнювача. Водночас, додавання цього ж наповнювача у кількості 3% мас. дає значення, що є трохи нижчим, ніж для полімерного компаунду без наповнювача, а введення 5% мас. амоній молібденово кислого знижує вихідну ударну в'язкість до 2 кДж/м².

Введення 3% мас. поліфосфат амонію при фізико-механічних іспитах дає найкращий ефект, значення ударної в'язкості становить при цьому 20,5 кДж/м². Але і при введенні його в кількості 1 % мас. та 5 % мас., тримається на досить високому рівні: для 1 % мас. – 10,8 кДж/м² , а для 5 % мас. – 13,6 % мас.

На відміну від наповнювачів амоній молібденово кислого та поліфосфату амонію такі наповнювачі, як триоксид сурми та борат цинку майже не впливають на значення ударної в'язкості ПКМ, цей показник коливається поблизу зразків без наповнювача.

Серед зразків із застосуванням таких наповнювачів, як тригідрат оксиду алюмінію, лужний карбонат магнію, воластоніт та графіт, найвищий показник для ПКМ, який дорівнює 18,3 кДж/м² , дав воластоніт при введенні його в полімерний компаунд в кількості 1 % мас. При подальшому його додаванні, отримали також високі значення, але на 20-30 % менші. Схожу тенденцію проявив і ПКМ на основі три гідрату оксиду алюмінію, хоча показники ударної в'язкості значно менше від тих, що показав воластоніт. Так значення ударної в'язкості виявилось найвищим при введенні його в кількості 1 % мас. і дорівнює 9 кДж/м². Незначні значення ударної в'язкості (на рівні вихідного полімерного компаунду) показали ПКМ на основі лужного карбонату магнію та графіту.

Таким чином, найбільший вплив на ударну в'язкість показало введення у композицію 1% мас. амоній молібденовокислого, 3 % мас. поліфосфату амонію, 1% мас. Воластоніту. Відзначимо, що ПКМ на основі вказаних наповнювачів показали високу стійкість до горіння. Так ПКМ з додаванням 1% мас. амоній молібденовокислого віднесеться до важкозгоряємих матеріалів. При введенні у компаунд 3% поліфосфату амонію ПКМ характеризується як само затухаючий.

Застосування наповнювача амоній молібденовокислого в середньому показник руйнівної напруги при вигині буде на рівні зі значенням, отриманим для зразків без наповнювача.

Наповнювач поліфосфат амонію має трохи більший вплив на статичний вигин, ніж амоній молібденового кислий. А при додаванні в кількості 5 % мас. цей наповнювач значно впливає на показання руйнівної напруги при вигині і становить 80 МПа.

Додавання триоксиду сурми в кількості 1% мас. дає найкраще показники руйнівної напруги, 94 МПа, що є найкращим показником з усіх комбінацій. При 3% мас. та 5% мас. руйнівна напруга трохи більша ніж для зразків без наповнювача.

Борат цинку при додаванні в компаунд у кількості 1% мас., 3% мас. та 5% мас. забезпечує руйнівну напругу при вигині ПКМ 44,1 МПа, 60,8 МПа та 78,9 МПа відповідно.

Для наповнювач тригідрату оксиду алюмінію найвище значення руйнівної напруги у ПКМ, 89,8 МПа, відповідає його кількості 3% мас. ПКМ зі вмістом наповнювача 1% мас. та 5% мас. дає значення руйнівної напруги при вигині менше ніж аналогічне значення для зразків без наповнювача.

Лужний карбонат магнію при додаванні у кількості 1,3,5 % мас. не показав високих результатів у ПКМ. Значення руйнівного напруження при вигині для цього зразка виявились навіть менше ніж для вихідних зразків.

Воластоніт при введенні у компаунд у кількості 1% мас. підвищує показник статичного вигину до 61,2 МПа, при подальшому додаванні цього

наповнювача руйнівна напруга ПКМ знижується до значень, близьких до показників для зразків без наповнювача.

Графіт як наповнювач показав невелике підвищення показнику руйнівної напруги, його значення при додаванні графіту у різній кількості в середньому коливається поблизу 50 МПа.

На значення руйнівного напруги при вигині найбільш вплинуло введення до компаунду 1% мас. триоксиду сурми, 5% мас. поліфосфату амонію, 5% борату цинку, 3% мас. тригідрату оксиду алюмінію.

Таким чином на основі проведених досліджень горючості і фізико-механічних властивостей ПКМ на основі ПА 6 і цеоліту можливо зробити висновок, що введення цих наповнювачів в цілому знижує горючість ПКМ, одержаних як полімерізаційним, так і екструзійним методом.

При цьому іммобілізація амонійполіфосфату на поверхню цеоліта посилює ефект зниження горючості без суттєвого погіршення фізико-механічних властивостей досліджених ПКМ.

Враховуючи показники горючості ПКМ та фізико-механічні показники, можна вибрати оптимальні склади композицій, які будуть пропонуватися для виготовлення склопластикових виробів.

Використана література

1. Кодолов В. И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов - М., Химия, 1976, 160 с.
2. ГОСТ 21207 Пластмассы. Метод определения воспламеняемости – М., Изд. стандарт, 1982.
3. ГОСТ 10456 Пластмассы. Методопределения поведения пластмасс при контакте с раскаленным стержнем - М., Изд. стандарт, 1980.
4. ASTM D 35 Rate of burning and/or extent and time of burning of elastics in a horizontal position – Omaha, ASTM International, 1971.

5. ASTM D 2863 Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Calicene-like Combustion of plastics (Oxygen Index) – West Conshohocken ASTM International, 1970.

6. ГОСТ 12.1.044 -89 ССБТ Пожароопасность веществ и материалов. Номенклатура и методы их определения – М., Изд. стандарт, 1991.

17. Асеева Р. М. Горение полимерных материалов /Р. М. Асеева, Г. Е. Занков – М., Наука, 1981, 280с.

7. Бермен Ал. Ал. Горение полимеров и полимерных материалов пониженной горючести // Соровский образовательный журнал – Химия, 1996, № 9, 57 – 63 с.

8. Асеева Р. М. Снижение горючести полимерных материалов /Р. М. Асеева, Г. Е. Занков – М., Знание, 1981, 61с.

9. Копылов В. В. Полимерные материалы с пониженной горючестью /В. В. Копылов, С. Н. Новиков, Л. А. Оксентьевич и др./ под ред. А.Н. Праведника – М., Химия, 1986.

10. Манеловский Л. Н. Органические покрытия пониженной горючести /Л. Н. Манеловский, А. Д. Лыков, В. Ю. Репин – Л., Химия, 1989, 184 с.