

УДК 678.675: 678.049.91

ОГНЕ- И ТРЕКИНГОСТОЙКОСТЬ ПОЛИАМИДА 6, СОДЕРЖАЩЕГО АНТИПИРИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ СИМ-ТРИАЗИНА

А. А. ДАВЫДОВ⁺

Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси, отдел технологии полимерных композитов, ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

Целью работы является анализ показателей характеризующих огнестойкость, а также технические и технологические характеристики полиамидных композитов, содержащих в качестве антипиренов синергические смеси ингибиторов горения на основе соединений сим-триазина.

Основное внимание при исследовании уделено изучению процессов термоокислительной деградации макромолекул ПА6 в присутствии антипирена, стабилизатора и активных добавок.

В качестве объектов исследования использовали: ПА6, антипиреном служила разработанная в ИММС НАН Беларуси синергическая смесь (ТУ РБ 400084698.029-2004), включающая соединения сим-триазина, органическую соль каталитически активного металла переменной валентности и стабилизатор термоокислительной деградации материалов — N,N'-гексан-1,6-диил-бис[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионамид)].

Материалы получены реакционным компаундированием на экструзионно-грануляционной линии на базе двухшнекового экструдера (диаметр шнеков 35 мм, L/D = 40, 10 независимо обогреваемых секций материального цилиндра) с однонаправленным вращением шнеков. Экспериментальные образцы изготавливали литьем под давлением.

Выводы — изучены огне- и трекингоустойчивость, особенности структуры, реологических и механических свойств, а также термостабильность ПА6, содержащего добавки антипирена (АП). Установлено, что высшая категория стойкости к горению ПА6, содержащего в качестве АП синергическую смесь на основе соединения сим-триазина, достигается при концентрации антипиренирующей добавки не менее 18%. Рост кислородного индекса материалов ПА6/АП незначителен (26,2% до 27,4%) при варьировании концентрации АП в интервале 15–21%, что объясняется насыщением зоны горения негорючими продуктами деградации при минимальной в условиях данного эксперимента концентрации АП. Добавки используемого АП практически не ухудшают по сравнению с ПА6 трекингоустойчивость. Однако величина контрольного индекса трекингоустойчивости (КИТ) зависит от направления приложения электрического напряжения по отношению к направлению течения расплава в оформляющей полости (наблюдается снижение значений данного показателя на 25–50 В в направлении молекулярной ориентации полиамида при течении в форме). Композитам ПА6/АП независимо от [АП] в использованных пределах присутствия относительно высокий уровень значений комплекса показателей механических характеристик и термостабильность расплава, что обеспечивает возможность их переработки по режимам, характерным для ПА6, и пригодность для получения изделий с высшей категорией стойкости к горению и высокой трекингоустойчивостью.

Ключевые слова: полиамид 6, антипирен, соединение сим-триазина, синергическая смесь антипиренов, огнестойкость, трекингоустойчивость.

FLAME AND TRACKING RESISTANCE OF POLYAMIDE 6, CONTAINING FLAME RETARDANT ADDITIVES BASED ON SYM-TRIAZINE COMPOUNDS

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: davidov_aa@tut.by

A. A. DAVYDOV⁺

V. A. Belyi Metal Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Technology of polymer composite materials and parts department, Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus

The purpose of the work is the study of flame-retardant characteristics and technical and technological properties of polyamide composites, containing synergistic mixtures of flame inhibitors based on sim-triazine compounds.

The main attention of the investigation was paid to the study of thermo-oxidative degradation processes of PA6 macromolecules in the presence of flame retardant, stabilizer and active additives.

The objects of the study were: PA6, a synergistic mixture (TY BY 400084698.029-2004) created in MPRI NAS of Belarus, which includes sim-triazine compounds, the organic salt of the catalytically active metal with variable valence and stabilizer of the thermal and oxidative degradation of materials — N,N'-hexane-1,6-diyl-bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamide)].

The materials were produced by reactive compounding with extrusion pelletizing line based on co-rotating twin screw extruder (screw diameter is 35 mm, L/D = 40, 10 independent heating zones of the barrel). Test samples were produced by injection molding.

Conclusions. Flame and tracking stability, structural features, rheological and mechanical properties, as well as thermal stability of PA6 containing flame retardant (FR) additives have been studied. It has been established that the highest category of flame resistance of PA6, containing a synergistic mixture based on sim-triazine compound as FR, is achieved at a concentration of the flame retardant additive not less than 18%. The oxygen index of PA6/FR materials slightly increases from 26.2% to 27.4% with varying FR concentration in the range of 15–21%, which is explained by the saturation of the combustion zone with non-combustible degradation products at the minimum concentration of FR under the experimental conditions. The additives of the used FR practically do not worsen the tracking resistance of PA6. However, the value of the CIT depends on the direction of application of the electric voltage with respect to the direction of the melt flow in the mold cavity (the decrease in the values of this index by 25–50 V in the direction of the molecular orientation of the polyamide is observed). PA6/AP composites regardless of [FR] within the limits used have a relatively high level of values of the complex of mechanical characteristics and thermal stability of the melt, which makes it possible to process them according to the conditions intended for PA6 and applicable for producing materials with the highest category of flame and high tracking resistance.

Keywords: polyamide 6, fire retardant, sim-triazine compound, synergistic fire retardants mixture, flame resistance, tracking resistance

Введение

Алифатические полиамиды и, в частности, ПА6, относятся к числу крупнотоннажных термопластов, востребованных и широко применяемых в различных областях техники. Специфика химического строения макромолекул и физической структуры ПА6 предопределяют широкие возможности изменения функциональных свойств за счет компаундирования в расплаве с различными модифицирующими добавками, в том числе АП, придающими повышенную стойкость к воспламенению [1, 2].

При разработке и подборе АП для алифатических ПА следует руководствоваться необходимостью создания материалов с комплексом высоких технических и технологических характеристик, требуемой огнестойкостью и экологически безопасных, не выделяющих при горении токсичных и вредных для здоровья продуктов [1].

Наиболее эффективными ингибиторами горения ПА6 следует признать галогенсодержащие низкомолекулярные соединения в сочетании с трехокисью сурьмы [2–4]. Однако их применение в настоящее время резко ограничено или вообще запрещено рядом директив по причине высокой токсичности веществ, образующихся при сгорании. В

связи с этим, разработка огнестойких ПА композитов с безгалогенными антипирюющими добавками относится к числу наиболее приоритетных.

Весьма перспективными представляются исследования, направленные на научное обоснование технологии огнестойких ПА композитов, в которых в качестве АП используются синергические смеси экологически безопасных азотсодержащих соединений и малых (каталитических) добавок некоторых переходных металлов и их соединений [5, 6]. Необходимым условием при реализации технологии подобных материалов является тонкодисперсное распределение металлсодержащих добавок — синергистов в ПА матрице (предпочтительны молекулярное распределение или диспергирование до частиц нанометрового диапазона размеров в матричном ПА) [6]. Следует отметить, что эффективным и экономически выгодным методом тонкодисперсного диспергирования некоторых соединений переходных металлов в объеме ПА6 является реакционное совмещение компонентов в расплаве в экструзионном реакторе-смесителе на базе двухшнекового экструдера [7, 8]. В ряде случаев синергический эффект усиливается при введении в состав композитов азотсодержащих стабилизаторов термоокислительной

деструкции ПА [6].

Следует полагать, что молекулярно распределенные или диспергированные до наноразмерных частиц переходные металлы и их соединения в совокупности с органическими стабилизаторами оказывают влияние на механизм химических превращений ПА в зоне горения [6]. Одной из причин снижения горючести может быть повышение выхода карбонизованных продуктов, предотвращающих каплепадение и повышающих вследствие этого огнестойкость материала [2, 6, 9].

Особый интерес представляют огнестойкие ПА составы, в которых в качестве базового АП используются соединения на основе сим-триазина: меламин (МА), меламинцианурат (МЦ) [2, 4, 6].

Известно, что соединения сим-триазина ускоряют термическое разложение ПА6, видимо, вследствие разрушения под его влиянием межмолекулярных водородных связей [10]. В частности, МА и его соли, например, МЦ, при термическом разложении выделяют кислоты, которые катализируют деструкцию ПА6, ухудшая показатели его механических свойств. Однако образование при этом олигомерных соединений с низкой температурой каплепадения продуктов деструкции может быть одной из причин повышения огнестойкости (выделяющиеся капли не успевают воспламениться) [11]. Добавки МА и МЦ при деструкции ПА6 инициируют отщепление концевых групп макромолекул [12, 13], расщепление алкил-амидных связей и образование карбодиимида [14].

Соединения сим-триазина, будучи введенным в ПА6, в чистом виде негативно сказываются на образовании межмолекулярных сшивок в алифатических ПА и их карбонизации. Поэтому можно предположить, что введение в состав огнестойких ПА композитов, включающих эти соединения, малых количеств металлосодержащих добавок способствует катализу в зоне горения в поверхностном слое полимера процессов сшивания и, возможно, карбонизации макромолекул.

Несмотря на то, что огнестойкие модификации ПА6, выпускаются в промышленном масштабе [15] с использованием промышленных азотсодержащих АП на базе синергических антипиреновых смесей [16], причины высокой огнестойкости данных материалов, зависимость огнестойкости их технических характеристик от содержания и природы добавок не выяснены. В частности, не ясно, как влияют добавки АП на трекинговую стойкость композитов, являющуюся одним из наиболее важных характеристик, предопределяющих возможность применения огнестойких полимеров при изготовлении изделий, работающих под электрическим напряжением.

Цель работы — анализ показателей, характеризующих огнестойкость, а также технические и технологические характеристики композитов на базе ПА6, содержащих синергические смеси ингибиторов горения на базе соединений сим-триазина.

Экспериментальная часть

Материалы

В экспериментах использовали ПА6 марки 210/310 производства ОАО «Гродно Азот» (ТУ 500048054.009-2001). В качестве АП применяли разработанную в ИММС НАН Беларуси синергическую смесь, включающую меламин и органическую соль каталитически активного металла переменной валентности (ТУ РБ 400084698.029-2004) [16]. Стабилизатором термоокислительной деструкции материалов служил N,N'-гексан-1,6-диил-бис[3-(3,5-дитрет-бутил-4-гидроксифенилпропионамид)] (торговое название Irganox 1098).

Получение огнестойких композитов и экспериментальных образцов

ПА6 предварительно высушивали до остаточной влажности $\leq 0,15\%$. Далее его смешивали с порошкообразным АП и стабилизатором (концентрация последнего во всех составах составляла 0,3% от веса ПА6; здесь и далее концентрацию компонентов задавали в массовых процентах). Компаундирование композитов осуществляли методом реакционной экструзии на экструзионно-грануляционной линии на базе двухшнекового экструдера TSSK-35/40 с однонаправленным вращением шнеков (производство КНР, диаметр шнеков 35 мм, L/D = 40, 10 секций материального цилиндра с независимым нагревом и охлаждением и точным поддержанием температуры в каждой из них) [17]. Загрузку смеси компонентов в материальный цилиндр экструдера осуществляли через основную загрузочную воронку. Температура расплава в основных зонах смешения IV–VIII составляла 250 °С, частоту вращения шнеков принимали равной 350 об/мин. Из материального цилиндра экструдера расплав выдавливался в виде четырех стренг, которые подвергались водяному охлаждению и гранулированию в грануляторе роторного типа. Длительность пребывания расплава в материальном цилиндре экструдера составляла $\approx 0,5$ мин. Далее полученный гранулят высушивали в сушилке с продувом осушенным воздухом при температуре $T = 100$ °С до остаточной влажности $\approx 0,12\%$ и использовали для определения реологии расплава и получения экспериментальных образцов. Последние изготавливали литьем под давлением на термопластавтомате EN-30 (производство Тайвань, объем впрыска 30 см³); температура литья составляла 240 °С, а формы — 40 °С.

Методы испытаний

Реологические свойства расплавов анализируемых материалов оценивали по значениям показателя текучести расплава (ПТР), определяемому на приборе RAY-RAN TEST EQUIPMENT Ltd (Великобритания) в соответствии с ГОСТ 11645-80 при $T = 250$ °С, нагрузке 21,6 Н, диаметре капилляра 2,095 мм, длительность выдержки расплава в цилиндре прибора 4 мин.

Показатели механических свойств определяли при испытаниях методами растяжения и ударного нагружения. Для испытаний методом растяжения

использовали лопатки типа 5 с размером рабочей части 45×5×3 мм (ГОСТ 11262-80); бруски размером 80×10×4 мм применяли для определения ударной вязкости по Шарпи (ГОСТ 4647-80). Испытания при растяжении производили на машине Instron 5567 (Великобритания). Ударную вязкость определяли на образцах без надреза на маятниковом копре PIT 550J (фирма «Shenzhen Wance Testing Machine Co. Ltd.», КНР) при температуре 23 °С.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использовали для анализа кристаллической структуры (переходов плавление-кристаллизация). В качестве пробы использовали центральные слои средней части брусков толщиной 4 мм, применяемых для определения ударной вязкости. Исследования выполняли на микрокалориметре Diamond DSC (фирма «Perkin Elmer», США) при навеске ≈7 мг, скоростях нагрева и охлаждения в токе азота 15 °С/мин. Для устранения влияния тепловой предыстории на структуру материалов осуществляли нагрев анализируемых проб в алюминиевом контейнере прибора до 240 °С, выдерживали при этой температуре в течение 30 с, охлаждали до 40 °С, а затем проводили повторный цикл нагрева и охлаждения. При определении температуры кристаллизации использовали значения данного показателя, полученное при повторном испытании образцов. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на дериватографе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch) в токе азота при скорости нагрева 10 °С/мин и массе навески ≈20 мг.

Категорию стойкости к горению (КГ) материалов определяли в соответствии с ГОСТ 28157-89 при поджоге вертикально закрепленного образца (брусок толщиной 4 мм). Кислородный индекс (КИ) находили согласно ГОСТ 21793-76 при использовании прибора по определению КИ производства фирмы Fire Testing Technology (Англия). О трекинговости композитов судили по величине КИТ, определяемого по СТБ 60112-2007. Испытания проводили на автоматической установке определения индекса трекинговости «ТРЕК-01» (Беларусь). При испытании использовался раствор А, представляющий собой 0,1% раствор безводного хлорида аммония (NH₄Cl) в деионизированной воде. В качестве образцов использовали диски диаметром 50 мм и толщиной 2 мм, полученные литьем под давлением при впуске расплава через литник шириной 4 мм, подводимый к боковой поверхности в строго диаметральном направлении. Дисковые образцы использовали также для определения литьевой усадки материалов (ГОСТ 18616-80).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Огнестойкость композитов

Из данных табл. 1 следует, что значения параметров, характеризующих стойкость ПА6 к горению, сильно зависят от концентрации АП. Видно, что варьирование концентрации АП в относительно узком интервале (15–21 мас.%) приводит к достаточно существенными изменениями показателей,

характеризующих огнестойкость. Высшая категория стойкости к горению достигается при [АП] ≥ 18%. С ростом [АП] возрастают также значения КИ материалов, однако резкого изменения данного показателя в интервале варьируемых концентраций не наблюдается. Видимо, уже при [АП] = 15% зона горения насыщается негорючими продуктами деструкции соединения сим-триазина. Поэтому повышение [АП] > 21% нецелесообразно с целью обеспечения, как будет показано ниже, комплекса улучшенных технических характеристик материалов.

Таблица 1 — Показатели, характеризующие огне- и трекинговость полимерных композитов
Table 1 — Parameters characterizing the flame and tracking resistance of polymer composites

Материал	КГ	КИ, %	КИТ*, В
ПА6	НВ	21,0	600 (600)
ПА6/АП-15%	ПВ-2	26,2	550 (525)
ПА6/АП-18%	ПВ-0	26,8	600 (575)
ПА6/АП-21%	ПВ-0	27,4	600 (550)

*Без скобок — значения КИТ, полученные при приложении напряжения в диаметральном направлении поперек оси впускного литника, в скобках — вдоль продольной оси впускного литника.

Интересные, на наш взгляд, данные получены при измерении контрольного индекса трекинговости на дисковых образцах. Эксперименты показали, что значение КИТ зависит от направления расположения электродов относительно траектории течения расплава при заполнении формы. В отличие от чистого ПА6, для которого величина КИТ неизменна и равна 600 В вне зависимости от направления приложения напряжения, для композитов ПА6/АП его значение в направлении, перпендикулярном продольной оси литника оказывается более высоким, чем в продольном (вдоль оси впускного литника).

Трекинг — это процесс постепенного образования проводящих угольных дорожек на поверхности изоляционного материала вследствие совместного воздействия электрического напряжения, влажности и загрязнений. Трекинговость характеризует сопротивление материала электрическому разрушению [18].

Причиной различия значений КИТ при изменении направления приложения напряжения может быть влияние ориентации макромолекул связующего (ПА6) и связанного с ней расположением твердых частиц АП. При получении дисковых образцов, используя одиночный впуск в боковую поверхность образца вдоль его диаметра, молекулярная ориентация должна происходить преимущественно вдоль направления впуска [19]. В этом направлении, видимо, происходит преимущественная ориентация частиц АП.

Как видно из рис. 1, характер образования проводящих угольных дорожек при определении КИТ вдоль и перпендикулярно направлению впуска существенно различны. Данный факт —

очевидное следствие влияния специфики течения расплава полимерного композита на его трекинговую стойкость. Полученные данные следует учитывать в технологии формования реальных деталей, эксплуатирующихся под напряжением на открытом воздухе.

Из табл. 2 и рис. 2 следует, что при введении добавок АП резко снижается его деформационная способность, оцениваемая по уровню значений относительного удлинения при разрыве (ϵ_p), но при этом обеспечивается высокий уровень (100%) коэффициента прочности спаев потоков расплава, а также величина механической прочности при растяжении (σ_p) и ударной вязкости (a) по Шарпи. Слабая зависимость текучести расплава, оцениваемая по значениям показателя текучести расплава (ПТР) от концентрации АП, свидетельствует о том, что добавки сим-триазинового антипирена не оказывают заметного влияния на деструкцию макромолекул.

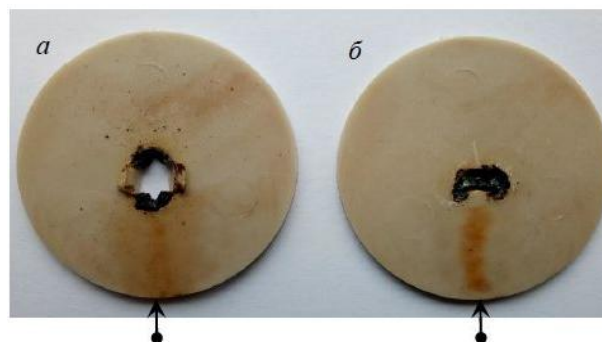


Рисунок 1 — Фотографии угольных дорожек, образующихся при определении КИТ, композита ПА6/АП-18% на дисковых образцах: *a* – расположение электродов вдоль направления впускного канала, *б* – перпендикулярно этому направлению. Стрелкой указано место подвода впускного литника

Fig. 1 — Photographs of the carbon tracks formed at the determination of CIT of composite PA6/FR-18% on the disk samples: *a* – the location of the electrodes along the direction of the inlet channel, *b* – perpendicular to this direction. The arrow indicates the location of the inlet gate

Таблица 2 — Влияние добавок АП на механические и реологические свойства ПА6
Table 1 — Parameters characterizing the flame and tracking resistance of polymer composites

Материал	σ_p , МПа	ϵ_p , %	K_c^* , %	a , кДж/м ²	ПТР, г/10 мин	S, %
ПА6	56	225	100	н/р	16,5 / 26,8	1,42
ПА6/АП-15%	57	15	100	50	21,4 / 47,2	1,32
ПА6/АП-18%	54	12	100	47	18,2 / 43,2	1,18
ПА6/АП-21%	52	11	100	45	16,8 / 37,6	1,14

Примечания:

K_c – отношение значений σ_p лопаток, полученных при впуске в торец с обоих концов к σ_p при впуске в торец с одного конца;
ПТР – в числителе значения полученные при $T = 230$ °С; в знаменателе при $T = 250$ °С.

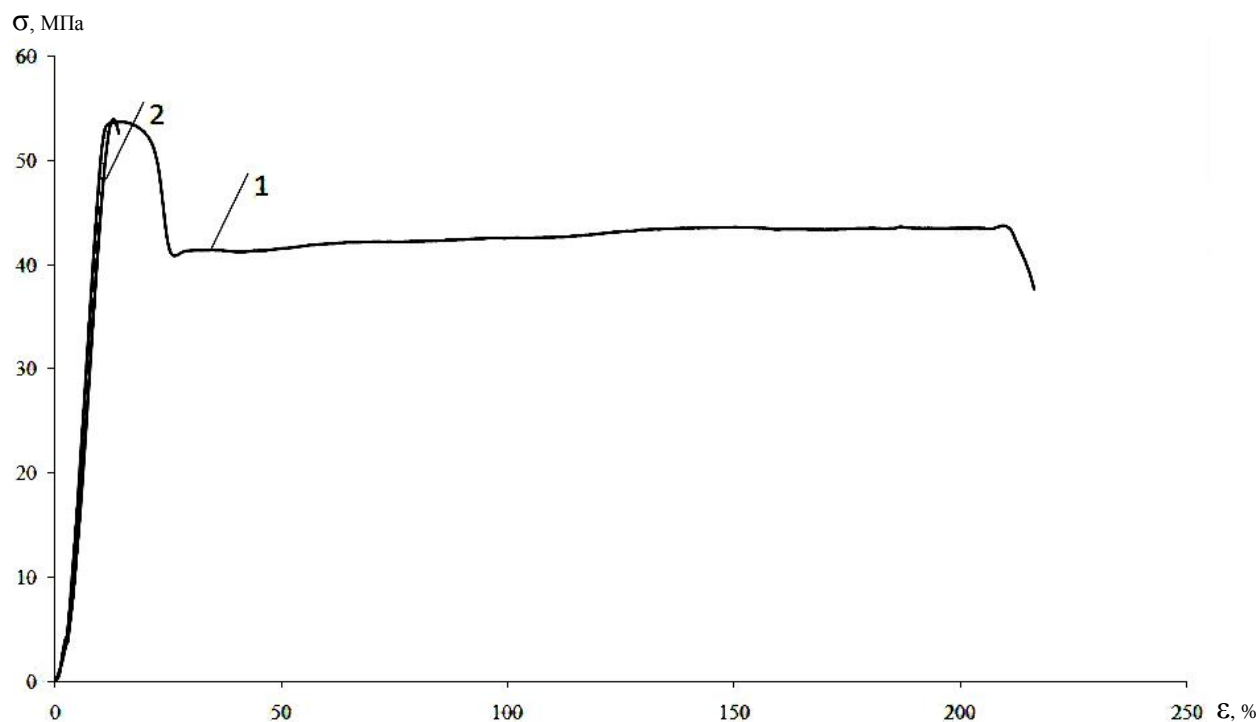


Рисунок 2 — Деформационные кривые материалов: 1 – исходный ПА6, 2 – огнестойкий композит ПА6/АП-18%
Fig. 2 — Stress-strain curves of materials: 1 - initial PA6, 2 - flame retardant composite PA6 / FR-18%

Увеличение концентрации АП приводит к некоторому снижению значений усадки (S) при литье под давлением, что обусловлено, очевидно, действием антипирена как наполнителя, ограничивающего усадку изделий, формируемых литьем под давлением [20]. Данный факт следует учитывать при проектировании технологической оснастки на изделия из композитов ПА6/АП.

Высокий уровень значений коэффициента прочности спаев потоков расплава (K_c) обуславливается, видимо, интенсивным межфазным взаимодействием макромолекул ПА6 с поверхностью частиц АП. Кроме того, определенный вклад в величину K_c могут вносить структурные изменения, происходящие под влиянием добавок АП.

Оценка влияния структуры ПА6, произведенная методом ДСК, свидетельствует о том, что под влиянием АП происходит некоторое ускорение кристаллизации ПА6 из расплава ($T_{кр}$ повышается от 180 °С для чистого ПА6 до 184 °С для композитов с АП, табл. 3). При этом степень кристалличности (α) несколько повышается по сравнению с ПА6 и остается на примерно одинаковом уровне при варьировании [АП] в исследуемых пределах.

Как видно из табл. 2 и рис. 3 в отличие от исходного ПА6 при плавлении композитов ПА6/АП фиксируется дублет пиков плавления при ≈ 213 и ≈ 220 °С.

Наличие дублетных пиков плавления для ком-

позитов ПА6/АП, вероятно, обусловлено образованием межфазных слоев ПА6 вблизи поверхности контакта с частицами АП.

Эти слои могут иметь более рыхлую молекулярную упаковку по сравнению с таковой в чистом ПА6 и пониженную температуру плавления [22]. Таким образом, данные ДСК, подтверждают возможность реализации интенсивного межфазного взаимодействия в системе ПА6-АП, что, вероятно, вносит решающий вклад в обеспечение относительно высокого уровня значений показателей технических характеристик огнестойких композитов.

Важной представляется также оценка изменения термостабильности композитов при введении добавок АП. На основании этих данных можно сделать вывод о пригодности материалов типа ПА6/АП для переработки в условиях реальных технологий переработки полиамидных материалов.

Анализ данных, полученных методом дериватографии в токе азота (табл. 4), свидетельствует о достаточно высокой термостабильности композитов ПА6/АП. Так начало термического разложения в токе азота, оцениваемое, в частности, по значению температуры потери 5% массы образца составляет около 290 °С, что существенно превышает значение температуры переработки ПА6 из расплава. Величина последней обычно не превышает 250 °С [19].

Таблица 3 — Параметры, характеризующие плавление и кристаллизацию полиамидных материалов
Table 3 — Parameters characterizing the melting and crystallization of polyamide materials

Материал	$T_{пл}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{кр}$, °С	$\Delta H_{кр}$, Дж/г	α , %
ПА6	220,6; 224,6	44,2	180	54,4	18,5
ПА6/АП-15%	213,6; 219,9	43,4	184,2	60,2	18,2
ПА6/АП-18%	213; 219,8	44,6	184,1	56,8	18,7
ПА6/АП-21%	212,7; 218,8	47,4	184,1	57,6	19,9

*При расчете степени кристалличности (α) исходили из того, что теплота плавления полностью кристаллического ПА6 равна 239 Дж/г [21].

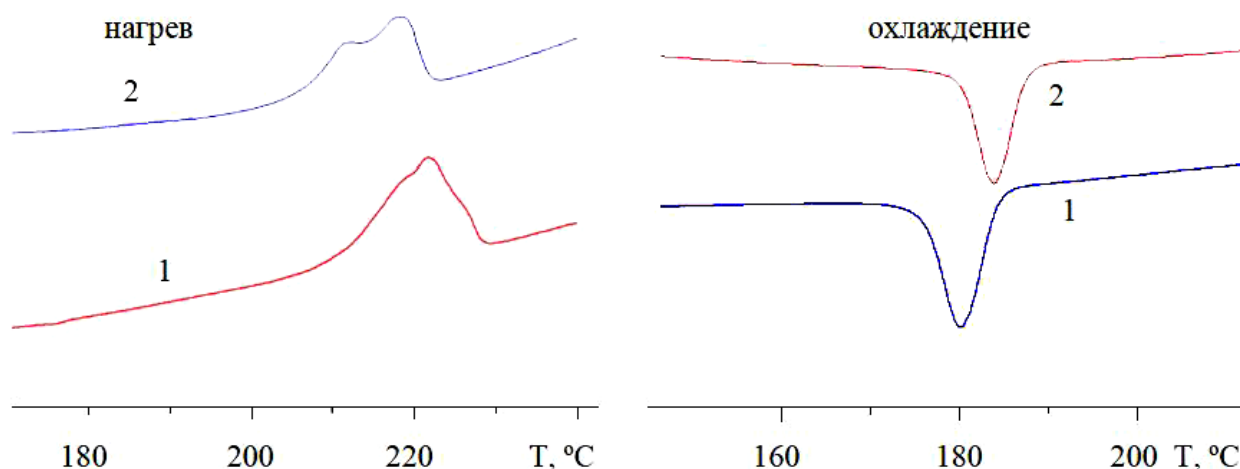


Рисунок 3 — Кривые ДСК ПА6 (1) и ПА6/АП-18% (2)
Fig. 3 — DSC curves of PA6 (1) and PA6/FR-18% (2)

Таблица 4 — Данные динамической термогравиметрии о термостабильности ПА материалов
Table 4 — Dynamic thermogravimetry data of the thermal stability of PA materials

Материал	T _{5%} , °C	T _{50%} , °C	T _{90%} , °C
ПА6	368	435	463
ПА6/АП-15%	290	445	468
ПА6/АП-18%	289	444	469
ПА6/АП-21%	287	446	469

Следует отметить, что температура начала термического разложения ПА6 (T_{5%}=368 °C) заметно превышает таковую для композитов ПА6/АП, однако это связано не с деструкцией связующего, а с термическим разложением АП. В ходе этого процесса, видимо, образуются продукты, приводящие к некоторому росту термостабильности полиамида, что фиксируется по заметному повышению значений T_{50%} и T_{90%} для композитов ПА6/АП по сравнению с чистым полиамидом. Следовательно, огнеустойкие композиты на базе ПА6, содержащие в качестве синергическую АП смесь на основе сим-триазины, вполне технологичны и могут быть переработаны в готовую продукцию по режимам, характерным для исходного ПА6.

Выводы

Установлено, что высшая категория стойкости к горению ПА6, содержащего в качестве АП синергическую смесь на основе соединения сим-триазины, достигается при концентрации антипиренирующей добавки не менее 18%. Рост кислородного индекса материалов ПА6/АП незначителен (26,2% до 27,4%) при варьировании концентрации АП в интервале 15–21%, что объясняется насыщением зоны горения негорючими продуктами деструкции при минимальной в условиях данного эксперимента концентрации АП. Добавки используемого АП практически не ухудшают по сравнению с ПА6 трекингоустойкость. Однако величина КИТ зависит от направления приложения электрического напряжения по отношению к направлению течения расплава в оформляющей полости (наблюдается снижение значений данного показателя на 25–50 В в направлении молекулярной ориентации полиамида при течении в форме). Композитам ПА6/АП независимо от [АП] в использованных пределах присущи относительно высокий уровень значений комплекса показателей механических характеристик и термостабильность расплава, что обеспечивает возможность их переработки по режимам, характерным для ПА6 и пригодность для получения изделий с высшей категорией стойкости к горению и высокой трекингоустойкостью.

Литература

- Jurkowski B., Jurkowska B., Rudakowski B. *Palnosc Materialow polimerowych*. Poznan: Innowacyjna Gospodarka, 2010.
- Subbulakshmi M. S., Kasturiya N., Handsraj. Production of flame-retardant nylon 6 and 66. *J.S.M.-Rev.* // *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, C40 (1), pp. 85–104.
- Levchik S. V., Weil E. D. Combustion and fire retardancy of aliphatic nylons // *Polymer International*, 2000, vol. 49, pp. 1033–1073.
- Костюченко М. А. Разработка самозатухающих композиций на основе полиамида 6: автореферат канд. дисс. Минск, 2015. 21 с.
- Давыдов А. А., Песецкий С. С. Огнестойкие полиамидные композиционные материалы. Исследование и опыт применения синергических смесей антипиренов // В кн. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». Минск: Беларуская наука, 2005. С. 7–8.
- Песецкий С. С., Юрковски Б., Давыдов А. А. Полиамидные нанокompозиты пониженной горючести // В кн. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». Минск: Беларуская наука, 2010. С. 184–194.
- Песецкий С. С., Кривогуз Ю. М., Давыдов А. А., Богданович С. П. Металлополимерные нанокompозиты на основе алифатических полиамидов: получение, исследование, применение // *Zeszyty Naukowe Politechniki Poznanskiej. Budowa maszyn I zarzadzanie produkcja*, 2007, vol. 4, pp. 191–200.
- Pesetskii S. S., Jurkowski B., Davydov A. A., Krivoguz Y. M., Bogdanovich S. P. Metal-polymer nanocomposites produced by melt-compounding: interaction of aliphatic polyamide with metal particles // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, vol. 4, no. 3, pp. 1366–1376.
- Халтуринский Н. А., Рудакова Т. А. Физические аспекты горения полимеров и механизм действия ингибиторов // *Химическая физика*, 2008. Т. 27, № 6. С. 73–84.
- Levchik S. V., Weil E. D., Lewin M. Thermal decomposition of aliphatic nylons // *Polymer International*, 1999, vol. 48, pp. 532–557.
- Levchik S. V., Balabanovich A. I., Levchik G. F., Costa L. Effect of melamine and its salts on combustion and thermal decomposition of polyamide 6 // *Fire and Materials*, 1997, vol. 21, pp. 75–83.
- Kamerbeek G., Kroes H., Grolle W. Thermal Degradation of Polymer // *Soc. Chem. Ind., Monogr.* 1961, № 13, pp.357–391.
- Dussel H.-J., Rosen H., Hummel D. O. Feldionen- und Elektronenstoß-Massenspektrometrie von Polymeren und Copolymeren, 5. Aliphatische und aromatische Polyamide und Polyimide // *Die Makromolekulare Chemie*, 1976, vol. 177, no. 8, pp. 2343–2368.
- Levchik S. V., Costa L., Camino G. Effect of the fire-retardant ammonium polyphosphate on the thermal decomposition of aliphatic polyamides. Part III—Polyamides 6.6 and 6.10 // *Polymer Degradation and Stability*, 1994, vol. 43, no. 1, pp. 43–54.
- Материал полиамидный самозатухающий ПА6С. ТУ РБ 400084698.029-2004 с изм. №2 от 30.06.2014.
- Добавка антипиренирующая для полиамидов ДАПА. ТУ РБ 400084698.063-2004 с изм. №3 от 30.06.2014.
- Pesetskii S. S., Shevchenko V. V., Dubrovsky V. V. Morphology and properties of PET/PTEE blends modified in the melt by diisocyanate chain extender and filled with short glass fiber // *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, vol. 135, no. 6, p. 45711.
- Производство изделий из полимерных материалов / под ред. В.К. Крыжановского. СПб: Профессия, 2004.
- Освальд Т. А., Тунг Л. Ш., Грэмман П. Дж. Литье пластмасс под давлением / под ред. Э. Л. Калинчева. СПб: Профессия, 2006.
- Фишер Дж. М. Усадка и коробление отливок из термопластов: справочник. СПб: Профессия, 2009.

21. Pesetskii S. S., Jurkowski B., Olkhov Y. A., Bogdanovich S. P., Koval V. N. Influence of a cooling rate on a structure of PA6 // *European Polymer Journal*, 2005, Vol. 41, no. 6, pp 1380–1390.
22. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.

References

1. Jurkowski B., Jurkowska B., Rudakowski B. *Palnosc Materialow polimerowych*. Poznan: Innowacyjna Gospodarka, 2010.
2. Subbulakshmi M. S., Kasturiya N., Handsraj. Production of flame-retardant nylon 6 and 66. *J.S.M.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 2000, C40 (1), pp. 85–104.
3. Levchik S. V., Weil E. D. Combustion and fire retardancy of aliphatic nylons. *Polymer International*, 2000, vol. 49, pp. 1033–1073.
4. Kostyuchenko M. A. Razrabotka samozatukhayushchikh kompozitsiy na osnove poliamida 6: avtoreferat kand. diss. [Development of self-extinguishing compositions on the basis of polyamide 6: abstract of Ph.D. thesis]. Minsk, 2015. 21 p.
5. Davydov A. A., Pesetskii S. S. Ognestoykie poliamidnye kompozitsionnye materialy. Issledovanie i opyt primeneniya sinergicheskikh smesey antipirenov [Fireproof polyamide composite materials. Research and experience in the use of synergistic mixtures of flame retardants]. *Khimicheskie reaktivy, reagenty i protsessy malotonnazhnoy khimii* [Chemical reagents, reagents and processes of low-tonnage chemistry]. Minsk: Belaruskaya navuka Publ., 2005. pp. 7–8.
6. Pesetskii S. S., Yurkovski B., Davydov A. A. Poliamidnye nanokompozity ponizhennoy goryuchesti [Polyamide nanocomposites of reduced flammability]. *Khimicheskie reaktivy, reagenty i protsessy malotonnazhnoy khimii* [Chemical reagents, reagents and processes of low-tonnage chemistry]. Minsk: Belaruskaya navuka Publ., 2010. pp. 184–194.
7. Pesetskii S. S., Krivoguz Yu. M., Davydov A. A., Bogdanovich S. P. Metal-polymeric nanocomposites based on aliphatic polyamides: preparation, research, application [Metallopolimernye nanokompozity na osnove alifaticeskikh poliamidov: poluchenie, issledovanie, primeneniye] *Zeszyty Naukowe Politechniki Poznanskiej. Budowa maszyn i zarzadzanie produkcja*, 2007, vol. 4, pp. 191–200.
8. Pesetskii S. S., Jurkowski B., Davydov A. A., Krivoguz Y. M., Bogdanovich S. P. Metal-polymer nanocomposites produced by melt-compounding: interaction of aliphatic polyamide with metal particles. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, vol. 4, no. 3, pp. 1366–1376.
9. Khalturinskiy N. A., Rudakova T. A. *Fizicheskie aspekty goreniya polimerov i mekhanizm deystviya ingibitorov* [Physical aspects of combustion of polymers and the mechanism of action of inhibitors] // *Khimicheskaya fizika* Publ., 2008, vol. 27, no. 6, pp. 73–84.
10. Levchik S. V., Weil E. D., Lewin M. Thermal decomposition of aliphatic nylons. *Polymer International*, 1999, vol. 48, pp. 532–557.
11. Levchik S. V., Balabanovich A. I., Levchik G. F., Costa L. Effect of melamine and its salts on combustion and thermal decomposition of polyamide 6. *Fire and Materials*, 1997, vol. 21, pp. 75–83.
12. Kamerbeek G., Kroes H., Grolle W. Thermal Degradation of Polymer. *Soc. Chem. Ind., Monogr*, 1961, no. 13, pp. 357–391.
13. Dussel H.-J., Rosen H., Hummel D. O. Feldionen- und Elektronenstoß-Massenspektrometrie von Polymeren und Copolymeren, 5. Aliphatische und aromatische Polyamide und Polyimide. *Die Makromolekulare Chemie*, 1976, vol. 177, no. 8, pp. 2343–2368.
14. Levchik S. V., Costa L., Camino G. Effect of the fire-retardant ammonium polyphosphate on the thermal decomposition of aliphatic polyamides. Part III—Polyamides 6.6 and 6.10. *Polymer Degradation and Stability*, 1994, vol. 43, no. 1, pp. 43–54.
15. TU RB 400084698.029-2004. Material poliamidnyy samozatukhayushchiy PA6S [TS RB 400084698.029-2004. Material polyamide self-extinguishing PA6C].
16. TU RB 400084698.063-2004. Dobavka antipiriruyushchaya dlya poliamidov DAPA [TS RB 400084698.029-2004. Additive antipiriruyushchaya for polyamides DAPA].
17. Pesetskii S. S., Shevchenko V. V., Dubrovsky V. V. Morphology and properties of PET/TPEE blends modified in the melt by diisocyanate chain extender and filled with short glass fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, vol. 135, no. 6, p. 45711.
18. *Proizvodstvo izdeliy iz polimernykh materialov* [Manufacture of plastic products]. St. Petersburg: Professiya Publ., 2004.
19. Osval'd T. A., Tung L. Sh., Gremann P. Dzh. *Li'e plastmass pod davleniem* [Molding of plastics under pressure]. St. Petersburg: Professiya Publ., 2006.
20. Fisher Dzh. M. *Usadka i koroblenie otlivok iz termoplastov: spravochnik* [Shrinkage and warpage of castings from thermoplastics: reference book]. St. Petersburg: Professiya Publ., 2009.
21. Pesetskii S. S., Jurkowski B., Olkhov Y. A., Bogdanovich S. P., Koval V. N. Influence of a cooling rate on a structure of PA6. *European Polymer Journal*, 2005, vol. 41, no. 6, pp 1380–1390.
22. Lipatov Yu. S. *Fizicheskaya khimiya napolnennykh polimerov* [Physical chemistry of filled polymers]. Moscow: Khimiya Publ., 1977.

Поступила в редакцию 23.03.2018