

8. Геворгян Э.С., Кодаш В.Ю., Крамер М. Исследование режущих свойств различных инструментальных материалов при обработке ферротитанита-S // Високі технології в машинобудуванні: Зб. наук. праць НТУ «ХПІ» — Харків, 2004. — Вип. 2. — С. 59-64.

9. Постєнко Е.К., Алексея В.В., Рутковський А.В. Модифікування поверхневого шару деталей безводневим азотуванням у тліючому розряді, інтенсифікованим холодним пластичним деформуванням // Вісник Національного транспортного університету. — К.: НТУ, 2010. — Вип. 21.

УДК 678.046:677.862.516

ВПЛИВ НАПОВНЮВАЧІВ-АНТИПІРЕНІВ НЕОРГАНІЧНОЇ ПРИРОДИ НА ГОРЮЧІСТЬ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

*Доктор хімічних наук Гордієнко В.П.,
кандидат хімічних наук Мустяца О.Н.,
Сальников В.Г.*

Встановлено, що зниження горючості полівінілхлориду й аліфатичного поліаміду у присутності однакових наповнювачів — антипіренів значно нижче, чим у поліформальдегіду й поліетилену. Ефективність дії наповнювачів — антипіренів на горючість та фізико-механічні властивості полімерних матеріалів залежить від їхньої природи, відповідності температур розкладання полімерів і наповнювачів, а також обумовлена величинами теплот згоряння вихідних полімерів і ступенем дисперсності наповнювачів — антипіренів.

Found that reducing flammability aliphatic polyamide and polyvinyl chloride in the presence of the same fillers — flame retardants significantly lower than in poliformaldehyde and polyethylene. The effectiveness of fillers — flame retardants on flammability and physical and mechanical properties of polymeric materials depends on their nature, under decomposition temperatures of polymers and fillers, and the values determined by combustion heat source and the degree of dispersion of polymer additives — flame retardants.

Актуальність. Проблема одержання полімерних матеріалів зниженої горючості є найбільш актуальною в розвитку сучасного полімерного матеріалознавства [1-4]. Основними споживачами полімерних матеріалів, що не підтримують горіння в атмосфері повітря, є авіаційна промисловість і суднобудування, де наслідки загоряння найнебезпечніші. Одним з методів зниження горючості полімерів вважається зміна співвідношення горючих і негорючих продуктів розкладання матеріалу на користь негорючих. Уведення в полімери наповнювачів неорганічної природи — один із способів зниження горючості полімерних матеріалів [1-4].

Постановка завдання. Найбільш вогнестійким полімером з кисневим індексом KI = 95 є політетрафторетилен, а найбільш горючими: поліформальдегід (KI = 15,3) і поліетилен (KI = 17,4). У зв'язку із цим становить інтерес дослідження горючості полімерних матеріалів з низьким KI, що містять наповнювачі неорганічної природи, до складу яких входить фтор. Відомо так само [1-4], що деякі наповнювачі полімерів неорганічної природи при підвищенні температурі розкладаються на компоненти, що не підтримують горіння і навіть приводять до гасіння полум'я. Такі наповнювачі не тільки знижують вміст горючої складової матеріалу, але й можуть проявляти властивості антипіренів. У більшості випадків із цією метою використовуються речовини, що розкладаються при температурах нижче 673-773 К з поглинанням тепла й звичайно з виділенням пари води й/або вуглекислого газу, аміаку — гідроксиди, карбонати, гідрокарбонати металів, фосфати амонію й т.п. [1-4]. Класичним прикладом таких наповнювачів є гідроксид алюмінію, який нетоксичний і при термічному розкладанні вище 493 К виділяє лише пари води. Очевидно, деякі сполуки, що містять кристалізаційну воду (наприклад кристалогідрати солей), можуть становити інтерес у якості наповнювачів — антипіренів, тому що містять воду у своєму складі на 10% більше, ніж гідроксид алюмінію. Такі сполуки слід віднести до розряду екологічно безпечних наповнювачів — антипіренів (ЕНАП).

Мета роботи — показати можливість зниження горючості типових термопластичних матеріалів, головним чином з низьким кисневим індексом, шляхом уведення в них дисперсних наповнювачів — антипіренів неорганічної природи, особливо екологічно безпечних при горінні полімерних матеріалів.

У роботі досліджений вплив гідрофториду калію (KHF_2), фториду кальцію (CaF_2) і кристалогідратів сульфату цинку ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), калій — хром сульфату [$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$], амоній — залізо сульфату [$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] на горючість поліформальдегіду (ПФА), поліетилену низького тиску (ПЕ), сусpenзійного полівінілхлориду (ПВХ) марки С-6359 М (ДЕРЖСТАНДАРТ-14332-78) і аліфатичного поліаміду (П-66). Як об'єкти дослідження використано: ПФА з молекулярною масою $6,5 \cdot 10^4$, ПЕ з молекулярною масою $9,5 \cdot 10^4$, ПВХ з молекулярною масою $1,2 \cdot 10^5$ і П-66 з молекулярною масою $2,1 \cdot 10^4$, наповнені дисперсними порошками указаних добавок. Наповнювачі (30-50 об. %) ретельно перемішувались з дисперсними порошками полімерів на шаровому млині. Зразки отримували методом гарячого пресування під тиском 35 МПа протягом 20 хвилин.

Методика експерименту. Для випробування відносної горючості полімерних матеріалів широке поширення одержав метод визначення кисневого індексу. Кисневий індекс виражає мінімальну об'ємну концентрацію кисню в потоці $[(4 \pm 1) \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{с}]$ суміші кисню з азотом, необхідну для запалення і підтримання стійкого свічкоподібного горіння зразку протягом 180 ± 3 с або розповсюдження полум'я на довжину 50 мм в залежності від того, яка умова виконується раніше [2]. Для випробування на горючість застосовується від 3 до 10 зразків розміром $80 \cdot 6 \cdot 3$ мм [1]. Метод відрізняється високою відтворюваністю результатів, призначений для порівняльної оцінки здатності полімерних матеріалів горіти в дослідницьких випробуваннях і широко використовується експериментаторами у всьому світі [4]. Матеріали з $KI > 21$ відносять до важкозаймистих, а з $KI > 27$ попадають у групу самовищухаючих на повітрі [2]. Кисневий індекс визначали за ДЕРЖСТАНДАРТОМ 12.1.044-89.

Отримані результати та їх обговорення. У табл. 1 наведені результати зміни кисневого індексу (горючості) полімерних матеріалів при введенні в них досліджених наповнювачів — антипіренів.

Таблиця 1

Залежність кисневого індексу полімерних матеріалів від вмісту (φ) наповнювачів-антипіренів

Наповнювачі - антипірени	φ , об. %	ПФА	ПЕ	ПВХ	П-66
	0	15,3	17,4	44,1	24,1
KHF_2	30	21,7	20,8	44,8	25,0
	40	25,1	23,5	47,2	26,5
	50	30,8	28,5	52,0	27,2
CaF_2	30	17,5	19,7	44,6	25,2
	40	20,4	21,3	46,4	26,8
	50	27,5	25,4	49,1	28,3
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30	18,5	21,0	45,5	24,3
	40	22,3	26,5	48,1	24,8
	50	31,0	32,5	54,2	25,0
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	30	19,1	22,6	44,7	24,5
	40	24,1	27,0	47,6	25,1
	50	32,2	33,3	53,1	25,7

Як видно, величина кисневого індексу поступово зростає у всіх композиційних матеріалах, особливо в інтервалі концентрацій уведених наповнювачів 40-50 об. %.

Характерна зміна KI поліформальдегіду й поліетилену при введенні в ці полімери досліджених KHF_2 і CaF_2 . Кисневий індекс полімерних матеріалів (крім ПЕ+ CaF_2) при вмісті наповнювачів 50 об. % перебуває в межах 27,5-30,8, тобто спостерігається перехід горючих легкозаймистих матеріалів (вихідні ПФА й ПЕ з $KI < 21$) у групу самозгасаючих на повітрі з $KI > 27$. Поліетилен, що містить 50 об. % CaF_2 , має $KI = 25,4$ і відноситься до важкозаймистих полімерних матеріалів [2]. Подальше підвищення KI в досліджених полімерних матеріалах, очевидно, можливо при збільшенні вмісту зазначених фторидів металів. Однак, при великих ступенях наповнення (понад 50 об. %) полімерні матеріали на основі ПФА й ПЕ, що містять KHF_2 і CaF_2 , стають занадто тендітними, їх деякі фізико-механічні властивості погіршуються, а переробка у вироби утруднена.

Аналізуючи табл. 1, необхідно відзначити наступні факти. Ефективність гідрофториду калію, як антипірену, вище, чим фториду кальцію для обох (ПФА, ПЕ) досліджених полімерів. Можливо, це пов'язане з тим, що KHF_2 і CaF_2 мають різні термічні характеристики. Так, гідрофторид калію плавиться за темпе-

ратури 512 К, а розкладається в діапазоні температур 673-773 К. У той же час фторид кальцію термічно стійкий до 1691 К [5]. Найімовірніше продукти термічного розкладання KHF_2 впливають на підвищення кисневого індексу полімерів, тому що їхні температури початку розкладання, запалення й самозапалювання лежать у тих же температурних межах [1, 2]. CaF_2 при цих температурах стійкий, але його присутність у полімерах стабільно змінює співвідношення горючих і негорючих продуктів розпаду матеріалів на користь негорючих [4], що приводить до збільшення КІ композиційних матеріалів на основі ПФА й ПЕ. Привертає на себе увагу той факт, що ефективність використаних фторидів металів для збільшення кисневого індексу (зниження горючості) вище в поліформальдегіді, чим в поліетилені (табл. 1). Таке положення пояснюється значною відмінністю теплот згоряння цих полімерів. За даними робіт [2, 3] теплота згоряння поліетилену у 2,8 рази більше теплоти згоряння поліформальдегіду, а втрата тепла від полум'я завжди тим вище, чим більша загальна теплота горіння полімеру [3]. Подібний ефект був помічений у роботі [4] при використанні для ПФА й ПЕ в якості антипірену гідроксиду алюмінію.

Підвищення кисневого індексу ПФА й ПІ спостерігається так само при вмісті в полімерах зазначених вище кристалогідратів (табл. 1), причому відчутне збільшення КІ відбувається після введення в полімери більш, як 30 об. % кристалогідратів. Вміст кристалогідратів у ПФА й ПЕ до 30 об. % підвищує КІ не більш, ніж на 3-5%. Для використаних фторидів металів спостерігається аналогічний ефект.

Зіставляючи дію досліджених кристалогідратів і фторидів металів на горючість ПФА й ПЕ, видно, що кристалогідрати, особливо калій-хром сульфат, більш ефективно впливають на підвищення КІ поліетилену й поліформальдегіду, чим фториди металів (табл. 1). Так, при вмісті в ПЕ 40-50 об. % $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ кисневий індекс горіння знаходиться в межах 26,5-32,5, а $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — в межах 27,0-33,3. Горіння ПФА при тих же концентраціях кристалогідратів відбувається в інтервалі значень КІ 22,3-31,0 і 14,1-32,2 відповідно. Виходячи з цих значень КІ, самовіщаючі матеріали на основі ПЕ можна отримати вводячи в полімер 40 об. % і більше кристалогідрату калій-хром сульфату або 45-50 об. % $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Самовіщаючі матеріали на основі ПФА так само потребують вмісту кристалогідратів 45-50 об. %. Слід відмітити, що відомо [4] збільшення КІ до 25-26 в поліетилені, який вміщує 60% Al(OH)_3 . Такий кисневий індекс недостатній для самовіщування матеріалу, а більший вміст неорганічних наповнювачів, як вказувалося вище, призводить до погіршення якості композиційних матеріалів. В роботі [6] пониження горючості поліолефінів досягається введенням у них негорючих компонентів [Al(OH)_3 + неорганічний наповнювач] більш ніж 70%. При цьому кисневий індекс полімерних матеріалів складає всього 24-25 (тобто не досягає рівня самовіщаючих матеріалів), а міцність їх при розтяганні падає у 2,5-3,0 рази і руйнування носить крихкий характер у порівнянні з вихідними полімерами.

Найбільше ефективно з досліджених наповнювачів — антипіренів для ПФА й ПЕ виявив себе кристалогідрат $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Очевидно, це пов'язано з тим, що виділення 43% H_2O з кристалогідрату відбувається за температури 623 К [5]. Запалення і самозапалення полімерів відбувається в діапазоні температур 580-690 К [1, 2]. Таким чином виконується умова, за якою виділення води при термічному розкладанні наповнювача — антипірену не повинно закінчуватися до початку розкладання полімеру [2]. У той же час ефективні наповнювачі — антипірені повинні розкладатися за температур, що не перевищують інтенсивного розкладання полімерного матеріалу [1]. Такий збіг температур розкладання полімерів і наповнювачів — антипіренів, по-видимому, обумовлює найбільш ефективне підвищення КІ горіння полімерів. Становить інтерес дія використаних наповнювачів — антипіренів неорганічної природи на горіння полімерів з більш високим КІ, чим в поліформальдегіду й поліетилену, особливо термопластів, що містять у своєму складі атоми галогенів і азоту. Найбільш великотоннажними полімерами зазначеного складу вважаються полівінілхлорид і аліфатичні поліаміди.

Непластифікований ПВХ самозаймається на повітрі при атмосферному тиску при температурі 828 К; кисневий індекс перебуває в межах 42-49% [2]. При впливі полум'я ПВХ горить із виділенням великої кількості диму, після видалення полум'я на повітрі самозагасає. Наповнювачі неорганічної природи впливають на показники горючості ПВХ. Наповнювачі — антипірені типу гідроксиду алюмінію знижують займистість і горючість полівінілхлориду [2]. При цьому зміст наповнювача у ПВХ повинне бути досить значним ($\approx 70\%$).

Порівнюючи значення КІ в табл. 1, видно, що горючість ПВХ трохи знижується в присутності неорганічних наповнювачів — антипіренів. Кисневий індекс підвищується на 5-10% у порівнянні з вихідним ПВХ. Найбільш ефективно на підвищення КІ полівінілхлориду впливає кристалогідрат $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, найменш ефективно CaF_2 . Слід відмітити, що ефективність зниження горючості ПВХ у присутності застосованих наповнювачів — антипіренів значно нижче, чим у ПФА і ПЕ. Однією з причин такого явища

може бути те, що висхідний ПВХ має КІ значно більший, ніж вихідні ПФА и ПЕ (табл. 1). Видно також, що кисневий індекс ПФА майже у 3 рази менший, чим КІ полівінілхлориду при практично однаковій теплоті згоряння цих полімерів, 16,7 і 18,0 кДж/г відповідно [2, 3]. Така різниця в значеннях КІ поліформальдегіду і полівінілхлориду імовірніше за все обумовлена наявністю в ланцюзі ПФА оксигену, а в ПВХ — галогену.

Аліфатичні поліаміди відрізняються підвищеною горючістю в порівнянні з ароматичними поліамідами. Їхній кисневий індекс досягає величини — 24 % [1], що значно нижче кисневого індексу ПВХ, але вище значень кисневого індексу ПФА й ПЕ. Для зниження горючості поліамідів можуть бути використані наповнювачі — антипірени різної природи. У той же час у порівнянні з іншими полімерами знизити горючість поліамідних матеріалів значно складніше — ефективність антипіренів у поліамідах низка; їх необхідно вводити в полімери у великій кількості [2].

Дійсно, судячи з результатів визначення значень кисневого індексу П-66, що містить 50 об. % досліджених фторидів металів і кристалогідратів, наведених у табл. 1, зниження горючості поліаміду в композиціях досить незначне. Тільки в присутності 50 об. % фторидів П-66 досягає рівня самозагасаючих полімерів ($KI > 27$). Кристалогідрати, практично, не впливають на горючість цього аліфатичного поліаміду.

Очевидно, використані в даній роботі наповнювачі — антипірени неорганічної природи малоекективні для зниження горючості ПВХ і зовсім непридатні для підвищення кисневого індексу П-66. Враховуючи, що велика кількість неорганічних наповнювачів погіршує фізико-механічні властивості полімерних матеріалів і утрудняє їхню переробку у вироби, уведення таких наповнювачів — антипіренів у ПВХ і П-66 для зниження горючості полімерів можна вважати недоцільним. Безумовно, використані в даній роботі наповнювачі неорганічної природи не можуть бути ефективними універсальними антипіренами для всіх класів полімерів.

Зниження горючості полімерів не збільшуєчи вмісту наповнювачів — антипіренів можна досягти підвищуючи ступінь дисперсності останніх. При цьому фізико-механічні характеристики полімерних матеріалів не погіршуються значною мірою. Такі властивості нами були отримані для системи поліетилен — амоній — залізо сульфат у роботі [7], у якій наповнювач — антипірен використовувався у вигляді двох фракцій: 10-20 мкм і менш 1 мкм. У табл. 2 наведені значення кисневого індексу, межі міцності при розтяганні й відносного подовження при розриві поліетилену, що містить кристалогідрат $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Таблиця 2

Залежність KI , σ_p і ε_p поліетилену від змісту (φ) $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$:
над рискою (частки 10-20 мкм), під рискою (частки < 1 мкм)

φ , об. %	KІ, %	σ_p , МПа	ε_p , %
0	17,4	23,8	690
30	20,5/22,3	19,8/21,4	410/610
40	27,1/30,4	19,5/20,5	390/572
50	28,4/34,5	18,4/19,4	350/520

З табл. 2 видно, що кисневий індекс ПЕ росте зі збільшенням вмісту кристалогідрату й підвищеннем ступеня його дисперсності, досягаючи значень у 2 рази більших, ніж у вихідного полімеру. Міцність і еластичність композицій ПЕ при цьому знижується, залишаючись на досить високому рівні, особливо при використанні наповнювача — антипірену із частками меншими за 1 мкм. Найбільша ефективність кристалогідрату $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ у зниженні горючості ПЕ можливо обумовлена не тільки виділенням 45% води, але і впливом на підвищення кисневого індексу подальшого розкладання безводного амоній — залізо сульфату з виділенням парів NH_3 . Слід замітити, що дані наведені у табл. 2 однозначно вказують на перспективність використання в якості наповнювачів — антипіренів високодисперсних кристалогідратів солей для пониження горючості полімерів з низьким кисневим індексом. Причому, введення у полімер високодисперсного кристалогідрату до 50 об. % не тільки відчутно підвищує кисневий індекс композиційного матеріалу, але й досить незначно знижує його міцність і еластичність. Отже, застосування в якості наповнювачів — антипіренів нанорозмірних часток кристалогідратів солей може значно розширити асортимент полімерних матеріалів з пониженою горючістю і достатньо високими фізико-механічними властивостями. У деяких роботах [8, 9] для одержання самовищухаючих композицій на основі поліетилену створюється 9-ти компонентна система, у яку входять рідкісні й складні сполуки. При

цьому кисневий індекс ПЕ підвищується максимум до 31,2 [9], а полімеру в композиції вміщується стільки ж, як і в даній роботі — близько 50 %. У той же час введення в поліетилен тільки гідрофториду калію або кристалогідратів солей у кількості 50 % дозволяє одержати кисневі індекси двокомпонентних систем 28,5 і 32-34,5 відповідно (табл. 1, 2). KHF_2 і кристалогідрати солей не є рідкісними й сполуками, які важко синтезуються, що служить підставою для подальшого розвитку робіт з одержання полімерних композицій зі зниженою горючістю.

Висновки з дослідження і перспективи подальших розвідок у даному напрямку. Кристалогідрати солей, як наповнювачі — антипірени, представляють так само значний інтерес із екологічної сторони проблеми зниження горючості полімерів, тому що при горінні останні не виділяють токсичних речовин, а в основному, воду. Особливо це відноситься до поліформальдегіду, при горінні якого виділяється значна кількість шкідливих сполук (формальдегід, оксид вуглецю) [2]. Присутність кристалогідратів солей у ПФА не тільки підвищує КІ горіння полімеру більш, ніж в 2 рази, але й значно знижує кількість шкідливих речовин, що виділяються, за рахунок зміни співвідношення горючих і негорючих продуктів розкладання композиційних матеріалів. Така дія кристалогідратів досить суттєва при горінні подібних матеріалів у закритих приміщеннях. На підставі вищевикладеного кристалогідрати солей є одними з перспективних ЕНАПів, що знижують горючість термопластичних полімерних матеріалів з низьким кисневим індексом.

Результати даної роботи слід використовувати при створенні полімерних композиційних матеріалів зі зниженою горючістю.

Література

1. Кодалов В.И. Горючность и огнестойкость полимерных материалов. -М.: Химия, 1976.- 160 с.
2. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. — М.: Наука, 1981 .-280 с.
3. Копылов В.В., Новиков С.Н., Оксентьевич Л.А. и др. Полимерные материалы с пониженной горючестью. — М.: Химия, 1986. — 224 с.
4. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести //Соросовский образовательный журнал. -1996. — № 9. — С. 57- 63.
5. Рабинович В.А., Хавин В.Я. Краткий химический справочник. — Л.: — Химия, 1991. — 432 с.
6. Friedemann R. Flammwidrige, halogenfreie Mischung. — Заявка Германии 19610513 (1997).
7. Гордієнко В.П., Мустяца О.Н. Композиція для отримання полімерних виробів зниженої горючості. — Патент України 91955 (2010).
8. Волков В.П., Зеленецкий А.Н., Сизова М.Д. и др. Принципы получения полиэтиленовых композиций с пониженной горючестью и специальными свойствами //Пластические массы. — 2006. — № 7. — с. 12-19.
9. Волков В.П., Зеленецкий А.Н., Сизова М.Д. и др. Полиэтиленовые композиции с пониженной горючостью // Пластические массы. — 2007. — № 2. — С.7-13.

УДК 669.75.051/054

АНАЛІЗ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ, РОЗРОБКА УСТАНОВОК ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИВЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗПЛАВЛЕНИХ ШТЕЙНІВ

Кандидат хімічних наук Мустяца О.Н.,
кандидат хімічних наук Мельник Н.І.,
кандидат хімічних наук Пархоменко Н.Г.,
кандидат хімічних наук Березіна Н.О.

Проведено літературний аналіз методик вивчення фізико-хімічних властивостей агресивних розплавів, розроблено установки та досліджено в'язкість, поверхневий натяг та густину стибієвих штейнів. Отримані результати добре збігаються з даними, що є в літературі. Це свідчить про відповідність розроблених методик об'єктивно оцінювати фізико-хімічні властивості агресивних розплавів і сприяє поширенню наших уявлень про рідкий стан.

There is literal analysis of the policies of physicochemical abilities of aggressive melts study realized, the arrangement is trained and body, superficial tension and thickness of mattes. Received results are saved with