

ЛУЧЕВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СНИЖЕНИЯ ГОРЮЧЕСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С.Е. Селиванов, Ф.С. Балев

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет,

г. Харьков, Украина;

В.В. Шатов

Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины,

г. Харьков, Украина

Рассмотрена эффективность физических методов модификации полимерных материалов (ПМ) с целью снижения их горючести – термической, электроплазменной обработки, плазмой разряда, лазерной термохимии. Лазерная термохимия показала наличие специфического (нетеплового) воздействия лазерного излучения (ЛИ) на реакционноспособные группы макромолекул ПМ, способствующего структурным изменениям в поверхностном слое материала, приводящим, в конечном счете, к снижению его горючести. Особое внимание уделено комбинированной лучевой модификации поверхности ПМ. Рассмотрена созданная в ХНАДУ технологическая линия комбинированной термической и лазерной модификации ПМ с целью снижения их горючести.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема организации перевозок материалов и веществ, представляющих опасность для здоровья человека и окружающей среды, предъявляет повышенные требования к материалам, используемым в транспортном машиностроении. В частности, это относится к полимерным материалам (ПМ) – к повышению их температурной и радиационной стойкости, а также к снижению горючести.

В результате проведенных в последние годы исследований было установлено, что ответственным за распространение пламени по поверхности ПМ является поверхностный слой толщиной 50...200 мкм, который определяет и критические условия горения. Модификация поверхностного слоя, т.е. целенаправленное изменение его состава и строения, может привести к эффективной защите полимерной матрицы от воздействия пламени. Модификация традиционно осуществлялась химическими методами. Однако результаты новейших исследований показывают, что более эффективная модификация поверхности ПМ достигается физическими методами, к которым относятся термическая обработка, плазменная, лазерная и другие виды электромагнитной обработки. Возможно также применение комбинированной обработки путем сочетания различных физических методов воздействия на поверхность, что позволяет устранить недостатки, присущие отдельным методам. Существенно также, что такая модификация поверхности, как правило, практически не изменяет основные эксплуатационные характеристики материалов.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Достигнутый в последнее время прогресс в изучении влияния процессов, протекающих в поверхностном слое полимерных материалов, на их воспламенение, горение и признание определяющей

роли поверхностного слоя в формировании показателей горючести позволили разработать физические методы модификации поверхности ПМ. При этом представляется важным достичь равномерной модификации приповерхностного слоя.

МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПМ

Известно [1, 2], что путем термообработки эпоксиаминных композиций были получены высокие значения кислородного индекса (КИ) материалов без введения в них антипиреновых добавок.

Эффективным методом модифицирования поверхности материалов является электроплазменная обработка. Методика и аппаратура для реализации этого метода детально описаны в монографии [3]. Источником энергии является плазма электродугового разряда, создаваемая плазмотроном. Сущность модификации методом плазменного напыления заключается в том, что частицы модифицирующего материала осаждаются из плазменного потока на подложку в оплавленном состоянии, при этом температура подложки может быть значительно ниже температуры плавления. Это позволяет соединять разнородные материалы и образовывать различные покрытия, в том числе износостойкие, термостойкие и жаропрочные. В последнее время плазменное напыление стало использоваться для получения композиционных покрытий и материалов. При этом исходный материал напыляют на упрочняющие волокна и получают фабрикат в виде заготовок или изделий готовой формы. Применение плазмотронов позволяет создавать высокую плотность тепловой мощности на обрабатываемой поверхности, а также эффективно нагревать в плазменном потоке высокодисперсные частицы для осаждения на поверхности.

Большой практический интерес представляет модификация поверхности ПМ плазмой разряда в га-

зах, отличного от дугового – коронного, тлеющего и др. Химические реакции, инициируемые плазмой по сравнению с реакциями, инициируемыми пламенем, характеризуются более высокой степенью возбуждения молекул полимера, что обуславливает их повышенную реакционную способность и приводит к увеличению скоростей реакции; это позволяет осуществить реакции при более низких температурах. Область применения ПМ, модифицированных с помощью плазмы, постоянно расширяется. Например, для быстрой модификации поверхности ПМ (преимущественно в виде пленок и волокон) в промышленности используется плазма коронного разряда при атмосферном давлении.

Широкое практическое применение находит в последнее время лазерная термохимия, в основе которой лежит тепловое воздействие лазерного излучения (ЛИ) на поверхность полимера, подлежащего модификации. Даже при применении лазеров умеренной мощности свойства обработанных ЛИ ПМ отличаются от свойств материалов, подвергнутых воздействиям обычного термического нагрева. При импульсном лазерном воздействии материалы оказываются в условиях наличия весьма высоких температур; темп нагрева ЛИ может составлять $10^6 \dots 10^{11}$ К/с (при обычном темпе охлаждения $10^3 \dots 10^6$ К/с). При лазерном воздействии, как и при действии газоразрядной плазмы, преобладают реакции с участием радикалов, причем результатом воздействия на полимер многих факторов может стать формирование химической структуры поверхности материала, отличной от структуры, возникающей при обычной термической обработке поверхностей.

Весьма перспективным способом модификации ПМ с целью достижения заданных свойств является воздействие ЛИ, поглощаемого непосредственно границей раздела двух фаз: твердое тело–газ или твердое тело–жидкость. При этом благодаря возможности фокусировки лазерного луча на площади около 1 мкм^2 можно проводить локальную обработку поверхности ("лазерная микрохимия"). ЛИ применяется также при легировании тонких поверхностных слоев ПМ, в частности, в микроэлектронике.

ЛИ используется также для формирования на твердой поверхности тонких полимерных пленок. Свойства таких пленок существенно отличаются от свойств пленок, полученных традиционными химическими методами. Для модификации поверхностей ПМ часто используют лазеры, работающие в далекой УФ–области (150...200 нм).

При лазерном инициировании способность ПМ к воспламенению определяется абляционной стойкостью конденсированных продуктов термической деструкции. Наличие наполнителя в полимерном композиционном материале (ПКМ) повышает общую абляционную стойкость материала, т.е. максимально возможную температуру в зоне облучения. Использование ЛИ позволяет изучать поведение ПМ в экстремальных условиях воздействия высоких тепловых нагрузок.

Таким образом, лазерная поверхностная обработка ПМ в отличие от термообработки не только способствует возникновению зародышей коксообразования (хиноидных структур), но и приводит к практическому исчезновению непрореагировавших групп (к примеру, эпоксидных). Для каждой композиции существует интервал значений плотности потока излучения, обеспечивающих максимальное снижение горючести ПМ. Кроме того, для часто встречающегося в лабораторной и промышленной практике случая использования источников ЛИ с заданной мощностью существует интервал значений времени воздействия, также обеспечивающих максимальные значения КИ.

КОМБИНИРОВАННАЯ ЛУЧЕВАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПМ

На сегодняшний день нами (ХНАДУ) предложена разработанная технологическая схема и созданная установка комбинированной термической и лазерной модификации ПМ с целью снижения их горючести (рис. 1, 2).

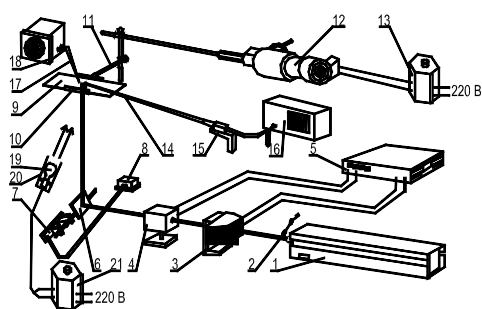


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для комбинированной модификации ПМ:

- 1 – лазер; 2 – экран; 3 – ослабитель мощности; 4 – измеритель средней мощности; 5 – электронный цифровой измеритель; 6 – зеркало; 7 – электровибратор; 8 – источник питания; 9 – держатель образца; 10 – образец; 11 – тяги регулировочные; 12 – устройство для перемещения образца; 13, 21 – автотрансформаторы; 14, 17 – термoeлектрические преобразователи; 15 – препаратоводитель; 16 – электронный цифровой прибор; 18 – электронный потенциометр; 19 – лампа-нагреватель; 20 – отражатель



Рис. 2. Общий вид экспериментальной установки

Суть метода исследований заключается в том, что пластина (или пленка) ПМ нагревается от теплового источника (например, ламп накаливания или газоразрядных ламп высокого давления) и одновременно может подвергаться воздействию ЛИ.

В качестве источника излучения используется лазер 1 на углекислом газе типа ИЛГН-709 непрерывного режима работы в инфракрасной части спектра (длина излучения $10,6 \cdot 10^{-6}$ м) выходной мощностью излучения 80...100 Вт с ослабителем мощности 3, состоящим из конических дисков, приводимых во вращение электродвигателем, измерителем средней мощности излучения 4 (в диапазоне от 1 до 100 Вт) типа РСИСИ "Титан", принцип действия которого основан на преобразовании измеряемого лазерного излучения в пропорциональный электрический сигнал, усилении и преобразовании электрического сигнала в цифровой код с индикацией результатов измерений на цифровое табло электронного цифрового измерителя 5 типа Щ68006.

Луч от лазера направлен на "качающееся" зеркало 6, "качание" которого создается с помощью электромагнитного устройства – электровибратора 7, к которому подведено питание 12 В (источник питания 8). Отраженное лазерное излучение от зеркала попадает на пластину из исследуемого полимерного материала. Пластина-образец 10 крепится в специ-

ально сконструированном держателе 9, подвешенном на тросах регулировочных 11. Перемещение пластины в горизонтальном направлении с помощью тяг осуществляется устройством 12, редукторный двигатель которого подключен к автотрансформатору 13. Температура на поверхности пластины измеряется с помощью передвижного преобразователя термоэлектрического 14, укрепленного на препаратоводителе 15 типа СТ-12, служащем для ввода спая термопреобразователя в любую точку лазерного потока, подсоединенного к электронному цифровому прибору 16. Дополнительно измерение в центре пластины осуществляется с помощью преобразователя термоэлектрического 17, подключенного к электронному потенциометру 18 типа КСП-3П.

Кроме лазерного излучения на пластину может быть направлен лучистый поток (например, от лампы накаливания) 19, снабженный отражателем 20. Регулирование накала нити лампы осуществляется автотрансформатором 21.

Высокая эффективность физических методов модификации ПМ привела к разработке технологической схемы и созданию установки по комбинированной термической и лазерной модификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.М. Нечволодова, А.Г. Гальченко, С.З. Роговина, Э.В. Прут, И.М. Бельговский, Н.А. Халтуринский Влияние термообработки на процесс горения эпоксиаминных полимеров // *Химическая физика*. 1987, т. 6, № 5, с. 696.
2. С.Е. Селиванов, Ф.С. Балев. Поверхностный слой – регулятор показателей горючести полимерных материалов. Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве // *Материалы VII Международной научно-технической интернет-конференции. Харьков, ХНАГХ, 2006*, с. 96.
3. А.В. Донской, В.С. Клубник. *Электронно-плазменные процессы и установки в машиностроении*. Л.: «Машиностроение», 1979, 221 с.

ПРОМЕНЕВІ ТЕХНОЛОГІЇ ЗНИЖЕННЯ ГОРЮЧОСТІ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

С.Є. Селіванов, Ф.С. Балєв, В.В. Шатов

Розглянуто ефективність фізичних методів модифікації полімерних матеріалів (ПМ) з метою зниження їхньої горючості – термічної, електроплазмової обробки, плазмою розряду, лазерної термохімії. Лазерна термохімія показала наявність специфічного (нетеплового) впливу лазерного випромінювання на реакційноздатні групи макромолекул ПМ, що сприяє структурним змінам у поверхневому шарі матеріалу, які приводять в остаточному підсумку до зниження його горючості. Особлива увага приділена комбінованій променевої модифікації поверхні ПМ. Розглянуто створена в ХНАДУ технологічна лінія комбінованої термічної й лазерної модифікації ПМ із метою зниження їхньої горючості.

RAY TECHNOLOGIES OF DECREASING BURNING QUALITY OF POLYMER MATERIALS

S.Ye. Selivanov, F.S. Balev, V.V. Shatov

The article deals with the efficiency of physical methods of modifying polymer materials (PM) aiming to reduce their burning quality - thermal, electro-plasma processing, discharge plasma, laser thermochemistry. Laser thermochemistry showed the presence of specific (non-thermal) influence of laser emission (LE) on reactive groups of macromolecules of polymer materials, contributing to structural changes in surface layer of material, eventually leading to decreasing its burning quality. Special attention is paid to combined ray modification of polymer materials' surface. The technological line of combined thermal and laser modification of polymer materials aiming to decrease its burning quality, created in KhNAHU, has been considered.