

**DEVELOPMENT OF LOW-FLAMMABILITY POLYMER COMPOSITES
BASED ON POLYLACTIDE REINFORCED WITH CARBON FABRIC**

*Artur Albertovich Psyanchin ^a, Elena Mikhailovna Zakharova,
Iuliia Mikhailovna Modina, Grigory Sergeevich Dyakonov,
Pavel Vladimirovich Solovyev, Vladimir Vasilyevich Astanin*

Department of Macromolecular Compounds and General Chemical Technology, Ufa University of Science and Technology, Zaki Validi st. 12, 450076, Ufa, Russia

^a artps96@yandex.ru

ABSTRACT

This paper presents a study of modification of polylactide-based polymer composites reinforced with carbon fabric using flame retardants. Two systems were considered: one using halogenated decabromodiphenylethane in combination with a synergist, and the other based on a mixture of aluminum and magnesium hydroxides. With the addition of 12% decabromodiphenylethane and 3% antimony oxide, the flammability class V-0 was achieved, indicating the material's ability to self-extinguish. In addition, physical and mechanical tests were conducted in the work, including microhardness assessment and static tension, to analyze the performance properties of the material.

KEYWORDS

Polymer composite material; carbon fiber; polylactide; flame retardant; mechanical properties; low flammability.

**РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С НИЗКОЙ ГОРЮЧЕСТЬЮ
НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕТКАНЬЮ**

*Артур Альбертович Псянчин ^a, Елена Михайловна Захарова,
Юлия Михайловна Модина, Григорий Сергеевич Дьяконов,
Павел Владимирович Соловьев, Владимир Васильевич Астанин*

Кафедра высокомолекулярных соединений и общей химической технологии, Уфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди 32, 450076, Уфа, Россия

^a artps96@yandex.ru

АННОТАЦИЯ

В данной статье представлено исследование модификации полимерных композитов на основе полилактида, армированных углетканью, с применением антипиренов. Рассматривались две системы: одна с использованием галогенсодержащего декабромдифенилэтана в сочетании с синергистом, другая – на основе смеси гидроксидов алюминия и магния. При добавлении

12% декабромдифенилэтана и 3% оксида сурьмы достигнут класс горючести ПВ-0, что указывает на способность материала к самостоятельному затуханию. Кроме того, в работе проведены физико-механические испытания, включая оценку микротвердости и статическое растяжение, для анализа эксплуатационных свойств материала.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Полимерный композиционный материал; углеродное волокно; полилактид; антипирен; механические свойства; низкая горючесть.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ), благодаря простоте изготовления, своим характеристикам и массе меньше, чем у металлических материалов [1], нашли широкое применение в авиационной и космической технике. Армированные полимерные композиты выделяются своими высокими прочностными характеристиками. Сегодня наиболее широко используются композиты на основе полиэфирных смол [2]. Были исследованы композиты на полиэфирной основе, модифицированные добавлением нанотрубок. Одним из подходов к расширению их применения является введение углеродных нанотрубок, обладающих высокой электропроводностью [3–7].

В отличие от композитов на эпоксидной основе, термопластичные матрицы образуют слабые связи с углеродным волокном, имеют относительно высокую вязкость в расплавленном состоянии, а также отличаются склонностью к воспламенению. Однако при производстве углепластиков термопласты можно перерабатывать в расплаве, что ускоряет процесс изготовления композитных деталей и позволяет значительно снизить производственные затраты, исключая необходимость в длительном или сложном отверждении. Благодаря этому термопластичные материалы могут быть изготовлены с использованием проверенных и широкодоступных технологий формования [8, 9].

По аналогии с модификацией терморезистивных смол для создания функциональных материалов, термопластичные полимерные матрицы также можно улучшать с помощью

наполнителей и добавок. Это позволяет получать полимерные композиты, армированные углетканью, с повышенной стойкостью к возгоранию за счет введения антипиренов. Антипиреновые добавки могут действовать как в конденсированной, так и в газовой фазе, причем наиболее эффективными считаются добавки на основе галогенсодержащих соединений, таких как декабромдифенилоксид и декабромдифенилэтан, действующие в газовой фазе [10–14].

Помимо галогенсодержащих соединений, в качестве антипиренов применяются также гидроксиды металлов, которые действуют в конденсированной фазе [15]. Наиболее широко используемым антипиреном является гидроксид алюминия.

Полилактид, или полимолочная кислота, представляет собой перспективный термопластичный полимер благодаря способности к биодеструкции. Он разрушается под воздействием различных микроорганизмов, выделяющих ферменты, которые расщепляют его молекулы на более простые соединения. К числу таких микроорганизмов относятся различные бактерии и грибы. Благодаря этому материалы и композиты на основе полилактида, попадая в окружающую среду, не наносят вред экосистемам. Кроме того, полилактид широко используется в аддитивных технологиях и служит основой для создания разнообразных полимерных композитов для 3D-печати [16].

Добавление антипиренов в полилактид, армированный углетканью, позволяет получить прочные, легкие и малогорючие материалы, перспективные для применения

в авиастроении и машиностроении, где они помогают снизить риск пожаров и аварий.

В связи с этим целью данной работы является создание полимерных композитов на основе полилактида, армированного углетканью, с пониженной горючестью.

1. Методика исследований

Для исследования был выбран термопластичный полимер – полилактид (ПЛА) марки Luminy L175, произведенный компанией Total Corbion (Нидерланды). В качестве армирующего материала использовалась двунаправленная углеткань (УТ) АСМ С200Р производства НИЦ ЮМАТЕКС (Россия), изготовленная из нити марки ЗК с плотностью 50 нитей на 10 см вдоль основы. В качестве антипиреновых добавок были выбраны четыре вещества – это декабромдифенилэтан, действующий с синергистом – оксидом сурь-

мы, и гидроксид алюминия, используемый совместно с гидроксидом магния.

Смешивание компонентов для получения полимерных композитов проводилось в пластографе ЕС-50 (Brabender, Германия) при температуре 210 °С с частотой вращения лопастей 50 об/мин в течение 7 минут согласно составам, представленным в табл. 1.

Для изготовления пленок и полимерных композитов с армирующим слоем смесь подавали на автоматический гидравлический пресс Carver МН-NE (США). Плиты нагревали до 210 °С, после чего смесь прессовали при усилии 500 кгс с выдержкой 3 минуты. Затем изготовленные пленки укладывали слоями вместе с углетканью и снова прессовали, получая полимерные композиты в форме пластин. Составы и обозначения полученных полимерных материалов представлены в табл. 2.

Таблица 1. Содержание компонентов при получении антипиреновых материалов

Table 1. Content of components in the production of fire-retardant materials

Антипирен / Fire retardant	Компоненты / Components	Содержание, % масс. / Content, % mass.
ПЛА/ДБ4 / PLA/DB4	ПЛА / PLA	95
	ДКБДФЭ / DBDPO	4
	Оксид сурьмы (3) / Antimony oxide (3)	1
ПЛА/ДБ12 / PLA/DB12	ПЛА / PLA	85
	ДКБДФЭ / DBDPO	12
	Оксид сурьмы (3) / Antimony oxide (3)	3
ПЛА/АЛ4 / PLA/AL4	ПЛА / PLA	95
	Гидроксид алюминия (3) / Aluminum hydroxide (3)	4
	Гидроксид магния (2) / Magnesium hydroxide (2)	1

Таблица 2. Составы полимерных материалов

Table 2. Compositions of polymer materials

Образец / Specimen	Количество слоев ПЛА без/с содержанием антипирена, шт / The number of PLA layers without/ with flame retardant, pcs	Количество слоев углеткани, шт / The number of carbon fiber layers, pcs
ПЛА / PLA	1	0
ПЛА/УТ/5 / PLA/CF/5	6	5
ПЛА/ДБ4/УТ/5 / PLA/DB4/CF/5	6	5
ПЛА/ДБ12/УТ/5 / PLA/DB12/CF/5	6	5

Испытания на растяжение проводились на разрывной машине Shimadzu AGS-X: модуль упругости определяли при скорости 1 мм/мин в соответствии с ГОСТ 9550-81, а остальные параметры – при 5 мм/мин в соответствии с ГОСТ 11262-2017. Микротвердость полимерных композитов измеряли на микротвердомере Shimadzu DUN 211 (Япония) по ГОСТ 9450-76 с алмазным пирамидальным индентором (по Виккерсу). Скорость нагружения составляла 1 мН/с, выдержка – 5 секунд. Показатель текучести расплава (ПТР) для ПЛА и композитов определяли на пластометре mi 2.2 (Goettfert, Германия) при температуре 190 °С и весе груза 2,16 кг, в соответствии с ГОСТ 11645-73. Класс горючести композитов оценивали по ГОСТ

28157-2018 с использованием горелки Бунзена.

2. Результаты и их обсуждение

Для оценки влияния антипиреновых добавок на переработку полилактида был изменен показатель текучести расплава. Результаты показали, что добавление антипиренов повышает текучесть и снижает вязкость материала (табл. 3). Такое изменение свойств можно объяснить сдвигом температуры плавления полимера в область более низких температур, что приводит к уменьшению его теплостойкости по сравнению с чистым полилактидом и, как следствие, к снижению вязкости расплава. В целом, наполнение полимера антипиренами не увеличивает энергозатраты на его дальнейшую переработку.

Таблица 3. Изменение показателя текучести расплава полилактида с содержанием антипиреновых добавок

Table 3. Change in the melt flow index of polylactide containing fire retardant additives

Образец / Specimen	Показатель текучести расплава, г/10мин / Melt flow index, g/10min
ПЛА / PLA	60,266
ПЛА/ДБ4 / PLA/DB4	95,321
ПЛА/ДБ12 / PLA/DB12	113,110
ПЛА/АЛ4 / PLA/AL4	79,761

Испытания на горючесть показали, что чистый полилактид является высокогорючим материалом: при его горении наблюдается плавление и образование капель, переносящих пламя. В то же время полимерные композиты, армированные углетканью, проявляют меньшую склонность к течению, что свидетельствует о более высокой теплостойкости по сравнению с чистым полимером (табл. 4).

При оценке антипиреновых добавок было установлено, что добавление 4% масс. гидроксида алюминия и 1% масс. гидроксида магния не улучшает стойкость полилактида к горению, так как такое количество слишком мало для проявления антипиренового эффекта. Увеличение содержания этих добавок могло бы повысить огнестойкость, но потенциально ухудшило бы эксплуатационные свойства композита.

Декабромдифенилэтан в сочетании с синергистом оксидом сурьмы оказался более эффективным антипиреном. Введение 4% масс. декабромдифенилэтана и 1% оксида сурьмы в полилактид снизило горючесть армированного материала до уровня

ПВ-2. При увеличении содержания этих добавок до 12% и 3% масс. соответственно достигнута наивысшая категория огнестойкости ПВ-0: материал полностью самозатухал в течение 5 секунд после контакта с огнем, без признаков течения и выделения горючих капель. Плотность антипиреновых добавок близка к плотности полилактида и углеродного волокна, поэтому масса материала практически не изменяется (табл. 4).

Для оценки эксплуатационных характеристик армированных полимерных композитов были проведены физико-механические испытания и измерения микротвердости поверхности образцов. Результаты испытаний приведены в табл. 5 и в табл. 6.

Добавление значительного количества неорганических добавок (12% масс.) может увеличить жесткость материала, что подтверждается ростом модуля упругости. Однако максимальное напряжение снижается из-за повышенной хрупкости материала, сопровождающейся возможным изменением фазового состояния (обращения фаз).

Таблица 4. Результаты определения категории стойкости к горению и плотность полимерных композитов

Table 4. Results of determining the category of fire resistance and density of polymer composites

Образец / Specimen	Категория стойкости к горению / Flame retardancy category	Плотность, г/см ³ / Density, g/cm ³
ПЛА / PLA	–	1,2557
ПЛА/УТ/5 / PLA/CF/5	–	1,3767
ПЛА/ДБ4/УТ/5 / PLA/DB4/CF/5	ПВ-2 V-2	1,2380
ПЛА/ДБ12/УТ/5 / PLA/DB12/CF/5	ПВ-0 V-0	1,2177
ПЛА/АЛ4/УТ/5 / PLA/AL4/CF/5	–	1,2895

Таблица 5. Изменение физико-механических свойств полимерных композитов при статическом растяжении

Table 5. Changes in physical and mechanical properties of polymer composites under static tension

Образец / Specimen	Модуль упругости E, МПа / Modulus of elasticity E, MPa	Прочность при растяжении σ , МПа / Tensile strength σ , MPa	Относительное удлинение образца при разрыве ϵ , % / Relative elongation of the specimen at break ϵ , %
ПЛА / PLA	987	55	9,1
ПЛА/УТ/5 / PLA/CF/5	4916	374	24,1
ПЛА/ДБ4/УТ/5 / PLA/DB4/CF/5	11937	397	16,2
ПЛА/ДБ12/УТ/5 / PLA/DB12/CF/5	4478	121	6,3
ПЛА/АЛ4/УТ/5 / PLA/AL4/CF/5	3389	398	13,7

Как показали испытания (табл. 5), добавление 4% декабромдифенилэтана и 1% оксида сурьмы способствует увеличению жесткости армированного материала, что выражается в повышении модуля упругости, прочности при растяжении и микротвердости при вдавливании (табл. 6). Однако дальнейшее увеличение содержания декабромдифенилэтана до 12% и оксида сурьмы до 3% приводит к повышенной хрупкости материала и значительному снижению этих харак-

теристик. Армирование углеродным может вызывать снижение микротвердости материала, вероятно, из-за недостаточной адгезии и слабой смачиваемости волокон полимером. В результате чистый полимер демонстрирует более высокую стойкость к вдавливанию алмазного наконечника на небольшой глубине. При растяжении углеродная ткань выступает в роли армирующего наполнителя, равномерно распределяя нагрузку по всей площади материала (табл. 6).

Таблица 6. Изменение микротвердости полимерных композитов

Table 6. Change in microhardness of polymer composites

Образец / Specimen	Максимальная сила нагрузки, мН / Maximum load force, mN	Глубина отпечатка, мкм / Depth of indentation, μm	Твердость по Виккерсу, Н/мм ² / Vickers hardness, N/mm ²	Твердость по Мартенсу, Н/мм ² / Martens hardness, N/mm ²	Твердость на вдавливание, Н/мм ² / Indentation hardness, N/mm ²
ПЛА / PLA	19,79	2,95	86,00	57,30	137,50
ПЛА/УТ/5 / PLA/CF/5	19,74	7,50	13,15	15,76	18,19
ПЛА/ДБ4/УТ/5 / PLA/DB4/CF/5	19,76	6,55	17,43	11,33	23,31
ПЛА/ДБ12/УТ/5 / PLA/DB12/CF/5	1,96	4,85	3,15	1,07	4,98
ПЛА/АЛ4/УТ/5 / PLA/AL4/CF/5	19,79	3,95	47,89	49,02	73,42

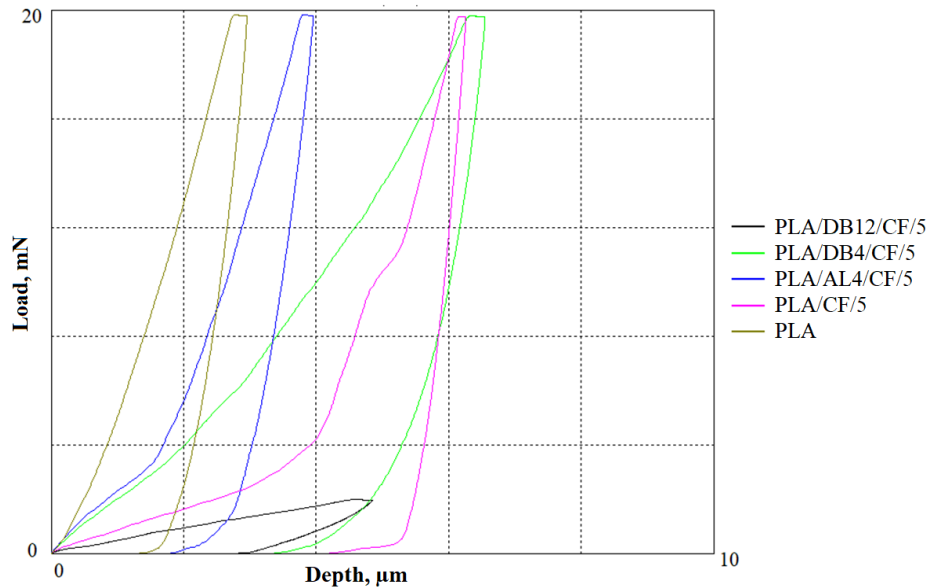


Рис. 1. Диаграмма усилия при вдавливании алмазного наконечника от глубины его проникновения, полученная на микротвердомере Shimadzu DUH 211

Fig. 1. Diagram of the load applied during diamond tip indentation versus penetration depth, obtained using a Shimadzu DUH 211 microhardness tester

Добавление гидроксида алюминия и магния, напротив, снижает жесткость материала, но повышает прочность при растяжении и относительное удлинение композита, что указывает на улучшение его пластичности.

На рис. 1 представлена диаграмма зависимости усилия вдавливания алмазного наконечника от глубины его проникновения.

Как видно, чистый полилактид демонстрирует наибольшие значения твердости, что указывает на высокое сопротивление истиранию его поверхности. Армирование композита снижает долю полимера, что приводит к уменьшению микротвердости материала. Добавление гидроксида магния и алюминия повышает микротвердость полимерного композита по сравнению с полилактидом, армированным только углетканью.

Выводы

В данной научной работе показана возможность улучшения огнестойкости полимерных композитов, армированных углетканью, на основе термопластичного поли-

мера путем увеличения содержания антипиреновых добавок. Декабромдифенилэтан в комбинации с синергистом оксидом сурьмы продемонстрировал наибольшую эффективность, и при содержании этих компонентов 12% и 3% соответственно была достигнута наивысшая категория огнестойкости ПВ-0. Однако важно также учитывать результаты физико-механических испытаний, поскольку при таком содержании добавок они оказываются ниже по сравнению с армированным полилактидом. В дальнейшем возможно применение компатибилизаторов для улучшения этих показателей.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Уфимского университета науки и технологий (ПРИОРИТЕТ-2030).

This work was supported by the Ufa University of Science and Technology Strategic Academic Leadership Program (PRIORITY-2030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bobruk E.V., Klimov M.E., Astanin V.V. Formation of a superplastic nanostructured aluminum matrix for a metal matrix composite reinforced with continuous fibers // *Materials. Technologies. Design*, 6, 2(17), 26-37 (2024) (in Russian) [Бобрук Е.В., Климов М.Е., Астанин В.В. Формирование сверхпластичной наноструктурной алюминиевой матрицы для металлматричного композита, армированного непрерывными волокнами // *Materials. Technologies. Design*, 6, 2(17), 26-37 (2024)]. DOI: 10.54708/26587572_2024_621726.
2. Guadagno L., Raimondo M., Vietri U., Vertuccio L., Barra G., De Vivo B., Lamberti P., Spinelli G., Tucci V., Volponi R., Cosentino G., De Nicola F. Effective formulation and processing of nanofilled carbon fiber reinforced composites // *RSC Advances*, 5(8), 6033-6042 (2015). DOI: 10.1039/C4RA12156B.
3. Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A., Shaffer M.S.P., Windle A.H. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites // *Polymer*, 44(19), 5893-5899 (2003). DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00539-1.
4. Guadagno L., De Vivo B., Di Bartolomeo A., Lamberti P., Sorrentino A., Tucci V., Vertuccio L., Vittoria V. Effect of functionalization on the thermo-mechanical and electrical behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites // *Carbon*, 49(6), 1919-1930 (2011). DOI: 10.1016/j.carbon.2011.01.017.
5. Hu N., Masuda Z., Yan C., Yamamoto G., Fukunaga H., Hashida T. The electrical properties of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers // *Nanotechnology*, 19(21), 215701 (2008). DOI: 10.1088/0957-4484/19/21/215701.
6. Guadagno L., Raimondo M., Vittoria V., Vertuccio L., Lafdi K., De Vivo B., Lamberti P., Spinelli G., Tucci V. The role of carbon nanofiber defects on the electrical and mechanical properties of CNF-based resins // *Nanotechnology*, 24(30), 305704 (2013). DOI: 10.1088/0957-4484/24/30/305704.
7. Kilbride B.E., Coleman J.N., Fraysse J., Fournet P., Cadek M., Drury A., Hutzler S., Roth S., Blau W.J. Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films // *Journal of Applied Physics*, 92(7), 4024-4030 (2002). DOI: 10.1063/1.1506397.
8. Brenken B., Barocio E., Favaloro A., Kunc V., Pipes R.B. Fused filament fabrication of fiber-reinforced polymers: A review // *Additive Manufacturing*, 21, 1-16 (2018). DOI: 10.1016/j.addma.2018.01.002.
9. Van De Werken N., Tekinalp H., Khanbolouki P., Ozcan S., Williams A., Tehrani M. Additively manufactured carbon fiber-reinforced composites: State of the art and perspective // *Additive Manufacturing*, 31, 100962 (2020). DOI: 10.1016/j.addma.2019.100962.
10. Morgan, A. B., Gilman, J. W. An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions // *Fire and Materials*, 37(4), 259-279 (2013). DOI: 10.1002/fam.2128.
11. De Wit C. A. An overview of brominated flame retardants in the environment // *Chemosphere*, 46(5), 583-624 (2002). DOI: 10.1016/s0045-6535(01)00225-9.
12. Zweifel H., Maier R.D., Schiller M. *Plastics Additives Handbook*. Saint Petersburg: "Profession", 2010. 861 p. (in Russian) [Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справочник. СПб.: Профессия, 2010. 861 с.].
13. Pan Y., Luo Z., Wang B. Synergistic flame retardant effect of piperazine salt and ammonium polyphosphate as intumescent flame retardant system for polypropylene // *Journal of Applied Polymer Science*, 138(6), 49813 (2021). DOI:10.1002/app.49813.
14. Puri R. G., Khanna A. S. Intumescent coatings: A review on recent progress // *Journal of Coatings Technology and Research*, 14, 1-20 (2017). DOI:10.1007/s11998-016-9815-3.
15. Mazitova A.K., Zaripov I.I., Aminova G.K., Ovod M.V., Suntsova N.L. Fillers for polymer composite materials // *Nanotechnologies in Construction*, 14(4), 294-299 (2022) (in Russian) [Мазитова А.К., Зарипов И.И., Аминова Г.К., Овод М.В., Сунцова Н.Л. Наполнители для полимерных композиционных материалов // *Нанотехнологии в строительстве*. 2022. Т. 14, № 4. С. 294-299]. DOI: 10.15828/2075-8545-2022-14-4-294-299.
16. Tian X., Liu T., Yang C., Wang Q., Li D. Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 88, 198-205(2016). DOI:10.1016/j.compositesa.2016.05.032.