



УДК 678.5

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА
ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫЕ СВОЙСТВА И
ТЕХНОЛОГИЧНОСТЬ ПОЛИКАРБОНАТА**

Г.Н. Петрова

кандидат технических наук

Т.В. Румянцева

Э.Я. Бейдер

кандидат технических наук

Июнь 2013

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «Труды ВИАМ»,
№6, 2013 г.

Г.Н. Петрова, Т.В. Румянцева, Э.Я. Бейдер

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫЕ СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЧНОСТЬ ПОЛИКАРБОНАТА

Приведены результаты исследований по модификации поликарбоната с целью понижения его горючести и повышения технологических характеристик. Изучено влияние модификаторов – АБС и ПБТ, антипиренов – декабромдифенилоксида, циамелина, фосфата меламина и совместителей – фирмы «Booster» (Германия) и бутадиенстирольного термоэластопласта ДСТ на свойства полимера.

Ключевые слова: поликарбонат, модификатор, антипирен, совместитель, термоанализ, вязкость расплава, технологичность, переработка, горючесть, пожаробезопасность.

G.N. Petrova, T.V. Rumyantseva, E.Y. Beyder

THE INFLUENCE OF THE MODIFYING ADDITIVES ON THE FLAMEPROOF PROPERTIES AND MANUFACTURABILITY OF POLYCARBONATE

Article present results of researches on modification of polycarbonate to reduce its flammability and improve the technological performance. Studied the effect of modifiers – ABS and PBT, flame retardants – Decabromodiphenyloxide, melamine cyanurate, phosphate melamine, and compatibilizers – Booster (Germany) and butadiene styrene thermoplastic elastomer DST on properties of the polymer.

Key words: polycarbonate, modifier, fire retardant, compatibilizer, thermal analysis, melt viscosity, adaptability to manufacture, processing, combustibility, fire safety.

Известно, что поликарбонаты (ПК) имеют высокую прочность, стойкость к ударным нагрузкам, стабильность размеров, тепло- и химстойкость. Эти полимеры широко используются во многих областях техники как конструкционные материалы [1–7]. Однако поликарбонаты имеют высокую вязкость расплава, перерабатываются при достаточно высоких температурах ($>250^{\circ}\text{C}$) и имеют узкий температурный интервал переработки, что затрудняет их переработку экструзией, а также не отвечают требованиям АП-25 по пожаробезопасности [2, 8–15].

В данной статье представлены результаты исследований по модификации поликарбоната с целью повышения его пожаробезопасных свойств и технологичности.

Анализ литературных данных и опыт проведенных ранее работ показали, что снижение температур переработки, внутренних напряжений и цены поликарбоната достигается введением в его состав акрилонитрилбутадиенстирольного пластика АБС или полибутилентерефталата (ПБТ) [16–19]. Смеси и сплавы ПК/АБС производят фирмы «Bayer» (Германия), «General Electric», «Monsanto», «Dow» (США), «DSM» (Голландия), «Enimont» (Италия) и др. Выпуском сплавов и смесей ПК/ПБТ занимаются фирмы «Daichel Chem», «Asachi Chem» (Япония) и «General Electric» (США) [18–22].

Для повышения пожаробезопасных свойств используют традиционные антипирены: добавки на основе галогенов, фосфора, азота, сульфосоединений и др. («General Electric» (США); «Clariant», «Bayer» (Германия)) [23–31].

Работа проводилась на отечественном поликарбонате марки ПК-ЛТ-10, который в исходном состоянии обладает следующим уровнем свойств:

- прочность при разрыве $\sigma_p=48$ МПа;
- относительное удлинение при разрыве $\delta_p=75\%$;
- предел текучести при растяжении $\sigma_t=53$ МПа;
- относительное удлинение при пределе текучести $\delta_t=14\%$;
- показатель текучести расплава (ПТР) составляет 11,1 г/10 мин.

Материал является сгорающим: время остаточного горения – более 30 с.

Исследовано влияние следующих компонентов:

- модификаторов – АБС и ПБТ в количестве 5, 10, 15 и 25%;
- антипиренов – декабромдифенилоксида (ДБДФО), циамелина, фосфата меламина в количестве 0,3–5,0%;
- совместителя – фирмы «Booster» (Германия) в количестве 4%.

Для выяснения возможности совмещения указанных модификаторов и антипиренов с поликарбонатом, который является высоковязким термопластом и перерабатывается при довольно высоких температурах (250–280°C), был проведен термоанализ этих добавок на дериватографе Q-1500Д со скоростью нагрева проб 10°C/мин. Результаты приведены в табл. 1. Видно, что только антипирен фосфат меламина обладает недостаточной термостабильностью и при введении в поликарбонат при переработке может вызвать его деструкцию и ухудшение свойств.

Таблица 1

Результаты термоанализа модифицирующих добавок и антипиренов

Материал	Температура, °C				Коксовый остаток при температуре перехода, %
	начала деструкции	окончания деструкции	максимальной скорости потери массы	перехода	
Модификатор:					
– АБС	280	650	410	460	12,8
– ПБТ	277	575	388	425	16,9
Антипирен:					
– фосфат меламина	220	>800	400	–	24 (при 800°C)
– циамелин	270	678	435	455	20
– ДБДФО	320	655	432	505	10,8
Совместитель фирмы «Booster»	250	562	330	470	4,4

Проведено исследование влияния модифицирующих добавок на пожаробезопасные и технологические свойства ПК. С этой целью получены композиции на основе поликарбоната с различным содержанием (от 10 до 25%) АБС и ПБТ. Горючесть композиций определяли в соответствии с ОСТ 1 90094, показатель текучести расплава (ПТР; при 280°C, $P=2,16$ кг) – в соответствии с ГОСТ 11645. Результаты исследования полученных композиций приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние модифицирующих добавок на технологические и пожаробезопасные свойства композиций на основе поликарбоната ПК-ЛТ-10 категории сгорающий

Модифицирующая добавка	Количество модифицирующих добавок, %	Время остаточного горения, с	Показатель текучести расплава (ПТР), г/10мин	Температура начала деструкции, °C
Поликарбонат в исходном состоянии		≥30	11,1	375
АБС	10	21	19,8	345
	15	18	22,8	340
	25	≥60	Не измерен*	305
ПБТ	10	22	18,3	330
	15	19	22,1	300
	25	≥51	Не измерен*	310

* Измерить не удалось из-за очень высокой текучести композиции.

Видно, что введение модифицирующих добавок не улучшает пожаробезопасные свойства материала (горючесть): все изготовленные композиции (как и исходный поликарбонат марки ПК-ЛТ-10) являются сгорающими и имеют время остаточного горения >15 с. Однако введение модифицирующих добавок (АБС и ПБТ) оказывает значительное влияние на текучесть композиций, причем с повышением содержания добавок (с 10 до 15%) текучесть композиций увеличивается, что позволяет снизить температуру переработки на $10\text{--}20^\circ\text{C}$ по сравнению с температурным режимом переработки исходного поликарбоната. При содержании добавок в количестве 25% текучесть оказалась настолько высокой, что при указанных условиях испытаний измерить ее не удалось.

С целью снижения горючести приготовлены три композиции на основе поликарбоната ПК-ЛТ-10 с различными антипиренами: ДБДФО, циамелином и фосфатом меламина, добавленными в количестве 3%. Исследованы пожаробезопасные и механические свойства композиций (табл. 3). Определение механических свойств проводилось на образцах-полосках.

Таблица 3

Влияние антипиренов в количестве 3% на свойства поликарбоната ПК-ЛТ-10

Антипирен	Горючесть		Прочность при разрыве, МПа	Относительное-удлинение при разрыве, %	Предел текучести при растяжении, МПа
	категория	время остаточного-горения, с			
Поликарбонат в исходном состоянии	Сгорающий	≥ 30	48	75	53
ДБДФО	Самозатухающий	1	45	13	49
Циамелин	-«-	8	24	12	25
Фосфат меламина	-«-	3	44	60	50

Испытания показали, что все использованные антипирены способствуют снижению горючести поликарбоната, время остаточного горения всех полученных композиций на основе поликарбоната колеблется в пределах $1\text{--}8$ с, т. е. все композиции являются самозатухающими. Однако следует отметить, что введение антипиренов приводит к снижению деформационных свойств композиций, особенно композиции с циамелином, наличие которого в поликарбонате приводит также к снижению механической прочности этой композиции в 2 раза по сравнению с исходным поликарбонатом.

Исследовалось комплексное влияние на свойства поликарбоната антипирена и модифицирующей добавки, количество которых варьировалось от 3 до 15% (табл. 4).

Таблица 4

Физико-механические и пожаробезопасные свойства композиций на основе поликарбоната ПК-ЛТ-10

Состав композиции	Горючесть			Температура размягчения по Вика, °С	Показатель текучести расплава (ПТР), г/10 мин	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Предел текучести при растяжении, МПа
	категория	Время остаточного горения, с	кислородный индекс					
Поликарбонат в исходном состоянии	Сгорающий	47	26	152	2,8	48	75	53
ПБТ+циамелин	Самозатухающий	3	27	127	9,3	36	9	41
АБС+ДБДФО+ПБТ	Сгорающий	16	26	133	6,7	44	18	47
ПБТ+ДБДФО	Самозатухающий	4	32	123	9,1	46	38	49

Температуру размягчения по Вика определяли в соответствии с ГОСТ 15065, механические свойства – по ГОСТ 11262.

Ранее показано (см. табл. 2), что температура проведения испытаний по определению ПТР (280°С) для композиций, содержащих модифицирующие добавки, оказалась высокой (очень высокая текучесть расплава), поэтому в данном случае ПТР определяли при температуре 250°С.

Из данных табл. 4 видно, что все композиции имеют по сравнению с исходным поликарбонатом более высокую текучесть: показатель текучести расплава (ПТР) повысился более чем в 2,5 раза при введении модифицирующих добавок.

Композиции, содержащие в качестве модифицирующей добавки ПБТ и различные антипирены (циамелин и ДБДФО), стали самозатухающими, что отвечает АП-25 по пожаробезопасности. Наилучшие пожаробезопасные свойства имеет последняя композиция в табл. 4. Композиция на основе АБС, несмотря на введение антипирена ДБДФО, является сгорающей, как и исходный поликарбонат.

Механические характеристики определяли на образцах-стренгах – этим объясняется большой разброс показателей прочности и относительного удлинения, а также снижение показателей относительного удлинения при разрыве.

Механические свойства композиций в диапазоне рабочих температур приведены в табл. 5.

Таблица 5

**Результаты испытаний на растяжение композиций на основе поликарбоната ПК-ЛТ-10
при различных температурах**

Состав композиции	Температура испытаний, °С	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Предел текучести при растяжении, МПа
Поликарбонат в исходном состоянии	20	48	75	53
	80	33	80	35
	120	26	90	27
АБС+ДБДФО+ПБТ	20	44	7	47
	80	34	18	25
	120	17	17	12
ПБТ+ДБДФО	20	46	38	49
	80	34	47	31
	120	16	53	13

Видно, что все исследованные композиции при повышенных температурах испытаний ведут себя как обычные термопласты, т. е. при повышении температуры испытания несколько снижаются прочностные и повышаются деформационные свойства материала, однако для композиций, содержащих модифицирующие добавки, эти зависимости выражены более отчетливо по сравнению с исходным поликарбонатом. Однако даже при температурах испытания 120°С прочность для всех композиций остается на достаточно высоком уровне.

Таким образом, исследовано влияние модифицирующих добавок, антипиренов и наполнителей на свойства поликарбоната марки ПК-ЛТ-10. Установлено, что введение полимерных модифицирующих добавок повышает технологичность материала, что позволяет снизить температуру переработки на 10–20°С. Выбранные антипирены снижают время остаточного горения всех композиций с 28–47 до 4–8 с, что обеспечивает перейти последним в категорию самозатухающих материалов. Использование совместителей не оказывает влияния на свойства композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Литьевые термопластичные материалы авиакосмического назначения //Российский химический журнал. 2010. т. LV. №1. С. 41–45.
2. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия. 2006. С. 183–240.
3. Крыжановский В.К., Бурлов В.В. и др. Технические свойства полимерных материалов. СПб.: Профессия. 2007. С. 35–37, 51–91, 174–182.
4. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 231–242.
5. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Литьевые термопластичные материалы /В сб. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 281–284.
6. Хазова Т.Н. Состояние рынка в производстве поликарбоната //Международные новости мира пластмасс. 2005. №1–2. С. 35, 36, 39.
7. «Макролон» как фактор роста Bayer в индустрии поликарбонатов //Chem. J. 2007. №2. С. 38–39.
8. Крыжановский В.К., Кербер М.Л. и др. Производство изделий из полимерных материалов. СПб.: Профессия. 2004. 464 с.
9. Шульга С.А., Малышева А.А. Выбор полимерного материала для изготовления и эксплуатации изделия. Ростов-на-Дону: Донской ГТУ. 2012. 100 с.
10. Кравченко Т.П., Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Костягина В.А. Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов //Пластические массы. 2010. №10. С. 32–34.
11. Головкин Г.С. Систематизация технологических свойств полимеров и материалов на их основе //Полимерные материалы: изделия, оборудование, технологии. 2012. №7. С. 20–31.
12. Бортников В.Г. Расчет реологических характеристик расплавов полимеров с использованием показателя текучести. Всероссийская Молодежная научная школа, посвященная лауреатам нобелевских премий по химии. Казань, 2011: Сборник материалов. Казань. 2011. С. 23–25.
13. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В. и др. Термоэластопласты – новый класс полимерных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2010. №4. С. 20–25.

14. Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н. и др. Термопластичные эластомеры для замены резин //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 302–308.
15. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 20–26.
16. Андреева Т.И., Чалых А.Е., Годовский Ю.К. Смеси и сплавы на основе поликарбоната //Пластические массы. 2003. №11. С. 17–21.
17. Стойкость к растрескиванию и механизм образования трещин в смесях полибутилентерефталат/поликарбонат (ПБТФ/ПК) //J. Mater. Sci. 2000. 35. №2. С. 307–315.
18. Состояние и перспективы развития сплавов и смесей на основе полистирольных пластиков. Обзорная информация. Сер. Полимеризационные пластмассы. Л. 1990. С. 3–10.
19. Евдокименков В.А, Андреева Т.И., Кулезнев В.Н. Изучение эффективности и анализ использования различных термостабилизаторов для смесей поликарбоната с сополимерами полистирола /В сб. тезисов докл.: 14 Международная науч.-технич. конф. «Наукоемкие химические технологии–2012 с элементами научной школы для молодежи». Тула. 2012. 413 с.
20. Болдуев В. Совмещая несовместимое //Пластикс. 2010. №4. С. 44–48.
21. Погодина Е. Искусство совмещать //Пластикс. 2007. №10. С. 58–64.
22. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии //Пластические массы. 2007. №10. С. 32–41.
23. Polycarbonatformmassen mit verbesserter Schmelzefließfähigkeit und Chemikalienbeständigkeit: pat. 10328665 Германия. №10328665.9. заявл. 26.06.2003. опубл. 13.01.2005.
24. Molybdenum and zinc flame retardants //Plas., Addit. and Compound. 2003. V. 5. №2. С. 24.
25. Zinc borates for thermoplastics //Plast., Addit. and Compound //2003. V. 5. №2. С. 20.
26. Берлин А.А. Полимеры: испытание огнем //Наука в России. 2006. №2. С. 12–17.
27. Халтуринский Н.А., Рудакова Т.А. Физические аспекты горения полимеров и механизм действия ингибиторов //Химическая физика. 2008. Т. 27. №6. С. 73–84.
28. Халтуринский Н.А. О механизме действия галогенсодержащих ингибиторов //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2009. №11. С. 22–30.

29. Flammenschutzmittel //Troitzsch Jürgen. Kunststoffe. 2002. V. 92. №9. C. 41–44.
30. Cost effective, non-blooming brominated polystyrene //Plast., Addit. and Compound. 2003. V. 5. №2. C. 21.
31. Recent developments in flame retardants //Plast., Addit. and Compound. 2004. V. 6. №2. C. 30.