

Негорючие, оптически прозрачные композиции на основе поликарбоната Non-combustible, optically transparent polycarbonate compositions

И.Ю. ЗОЛКИНА¹, С.А. РАДЗИНСКИЙ¹, Т.И. АНДРЕЕВА¹, Д.Х. САФИН²,
А.В. ПРЕСНЯКОВ², А.Р. ВАЛИДОВ², И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ³

I.U. ZOLKINA¹, S.A. RADZINSKY¹, T.I. ANDREEVA¹, D.KH. SAFIN²,
A.V. PRESNYAKOV², A.R. VALIDOV², I.D. SIMONOV-EMELIANOV³

¹Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова» (АО «Институт Пластмасс»).

²Казанское публичное акционерное общество «Органический синтез» (ПАО «Казаньоргсинтез»).

³ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)

¹ Institute of Plastics named after G.S. Petrov Joint Stock Company (Institute of Plastics JSC).

² Organicheskyy Sintez Kazan Joint Stock Company (Kazanorgsintez PJSC).

³ MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies)

andreeva@instplast.ru

В работе представлен краткий обзор результатов исследования по снижению горючести модифицированных материалов на основе поликарбоната, влиянию антипиренов и добавок, снижающих каплепадение, а также влияющих на комплекс свойств поликарбоната.

Определены оптимальные концентрации модифицирующих добавок для получения трудногорючих композиций с высокими оптическими характеристиками.

Показано, что для достижения максимальной категории горючести (ПВ-0 при толщине 2 мм) и кислородного индекса (42,3%) для тонкостенных изделий необходимо использовать высоковязкую марку поликарбоната (ПТР 2,5±1,0 г/10 мин), а в качестве антипирена – сульфонаты щелочных металлов и антидрипинговую добавку.

Ключевые слова: поликарбонат, антипирены, категория горючести, кислородный индекс, сульфонаты щелочных металлов, антидрипинговая добавка.

A brief review of the results of research on reducing the flammability of modified materials based on polycarbonate, the effect of flame retardants and additives that reduce dripping, as well as affecting the complex of properties of polycarbonate is presented. The optimal concentrations of modifying additives for obtaining fire-resistant compositions with high optical characteristics have been determined. It is shown that to achieve the maximum flammability category (PV-0 at a thickness of 2 mm) and oxygen index (42.3%) for thin-walled products, it is necessary to use a high-viscosity grade of polycarbonate (MFI 2.5±1.0 g/10 min), alkali metal sulfonates as a fire retardant and an anti-dripping additive.

Keywords: polycarbonate, retardants, category for resistance to burning, oxygen index, alkali metal sulfonates, antistripping additive

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-28-30

Творческое содружество на протяжении многих лет АО «Институт пластмасс» с кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова) позволяет готовить квалифицированные кадры для отрасли переработки пластмасс и решать многие научно-технологические задачи.

Развитие высокотехнологичных отраслей промышленности инициирует совершенствование и разработку новых марок конструкционных полимерных материалов.

Поликарбонат (ПК) является самым терmostойким среди прозрачных термопластов. Важной особенностью ПК является способность сохранять высокие деформационно-прочностные свойства в широком диапазоне температур и скоростей испытания, то есть в широком диапазоне условий эксплуатации (от минус 100 до плюс 135°C). Благодаря высокой механической прочности, сочетающейся с малым водопоглощением, а также способности изделий из него сохранять стабильные размеры в широком диапазоне рабочих температур, ПК успешно используется в различных отраслях. Его стойкость к горению существенно выше по сравнению с другими оптически прозрачными органическими стеклами. Кроме того, стойкость ПК к горению может быть существенно повышена при введении в него антипиренов.

Можно выделить два основных направления повышения огнестойкости поликарбонатов:

- химическая модификация путем введения в макроцепи фрагментов на основе галоидзамещенных производных бисфенола А [1–2], солей сульфокислот [3], либо блокирование концевых групп гидроксилсодержащими органическими солями сульфокислоты [4];
- физическая модификация за счет введения антипиренов различного строения [5–21].

Необходимыми условиями для получения прозрачной огнестойкой композиции являются:

- растворимость добавки в полимерной матрице либо близость коэффициентов рефракции добавки и матрицы;
- высокая эффективность добавки, обеспечивающая улучшение огнестойкости при сравнительно малых концентрациях (до 1 масс.%);
- стабильность добавки в условиях переработки композиции и эксплуатации изделий.

Наибольший практический интерес для создания оптически прозрачных композиций на основе поликарбоната с особым поведением при горении (категория горючести V-0) представляют сульфонаты щелочных металлов. Принцип действия перфторалкилсульфоновых кислот основан на том, что сульфонаты щелочных металлов в случае горения инициируют протекание перегруппировки Фриса, которая лежит в основе действия антипиренов и

приводит к сшивке или разветвлению макромолекул [22, 23, 24]. Таким образом, за фронтом огня образуется экранирующий коксовый слой, который исключает каплепадение.

Наибольший практический интерес в настоящее время представляет линейка антипиренов фирмы Unibrom corp. (Китай), таких как калиевая соль 3-фенилсульфонилбензен сульфоновой кислоты (S-336), калиевая соль нанофторбутен-1 сульфоновой кислоты (S-338) и смесь металлических солей ароматических сульфонов (S-2000). Введение этих добавок в ПК в диапазоне концентраций 0,02–0,5 масс.% приводит к получению оптически прозрачного материала с категорией горючести V-0 по UL-94 для образцов толщиной 4 мм [25, 26, 27]. Сочетание таких антипиренов как сульфонаты щелочных металлов с добавками, снижающими каплепадение, приводит к повышению стойкости к горению (V-0 для $h = 2$ мм) [28].

В качестве базового полимера для разработки трудногорючего оптически прозрачного ПК использован модифицированный поликарбонат марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0 (ТУ 2226-537-00209349), изготовленный на базе отечественной марки РС-007U (Казаньоргсинтез) путем введения специальной комплексной стабилизирующей системы.

Для исследований использовали антипирены фирмы Unibrom (Китай):

- калиевая соль нанофторбутан-1 сульфокислоты Eco-Flame S-338;
- смесь солей металлов ароматических сульфокислот Eco-Flame S-2000;

- калиевая соль фторбутан-1 сульфокислоты реактивного качества CAS NO 29420-49-3.

В данной работе в качестве антидрипинговой добавки была использована кремнийорганическая добавка, которая характеризуется превосходной совместимостью с поликарбонатом.

Модифицированные материалы на основе ПК получали на комплектной линии компаундирования на базе двухшнекового экструдера с диаметром шнеков 20 мм и отношением $L/D = 40$ (Lab Tech Eng.Co.), имеющего широкие возможности по вариации параметров переработки.

Сушку полученных композиций ПК осуществляли либо на сушилке с принудительной вентиляцией Gerco TLE12 (Германия), либо в термошкафу с естественной вентиляцией до остаточной влажности не более 0,02%.

Стандартные образцы отливали на термопластавтомате марки Allrounder 320K (Arburg Maschinenfabrik Hehl&Sohne, Германия).

Физико-механические показатели полученных материалов определяли в соответствии с ГОСТ 11262, кислородный индекс – по ГОСТ 21793-76, категорией горючести – по ГОСТ 221207-75, который соответствует международному стандарту UL-94.

Интегральное значение коэффициента светопропускания и индекс желтизны определяли на образцах толщиной 2 мм на приборе «Спектротон 19» (Чирчикское ОКБА НПО «Химавтоматика») по ГОСТ 15875-80.

В качестве импортного аналога по применению (КИ 43%, категория горючести при толщине 2 мм V-0) была выбрана марка Makrolon FR6717 (Covestro, Германия) с показателем текучести расплава (ПТР) 2,3 г/10 мин.

Известно, что введение различных добавок в ПК обычно приводит к изменению его оптических и физико-механических свойств. В настоящей работе исследовано влияние содержания сульфонов щелочных металлов на комплекс свойств ПК для определения оптимальных концентраций антипиренов, которые обеспечат существенное повышение кислородного индекса и категории горючести модифицированного материала при сохранении высоких оптических характеристик ПК.

Зависимость кислородного индекса от содержания антипирена в ПК проходит через максимум (рис. 1).

Установлено, что качество антипирена, чистота продукта влияют на количество, которое необходимо использовать для достижения требуемого эффекта. Увеличение содержания антипирена в композиции оказывает негативное влияние на оптические и физико-механические характеристики материала. Использование смеси двух антипиренов – S-2000 + S-338 – существенно снижает оптические показатели ПК. Категория горючести при толщине образцов 4 мм для всех композиций модифицированного ПК одинаковая – ПВ-0.

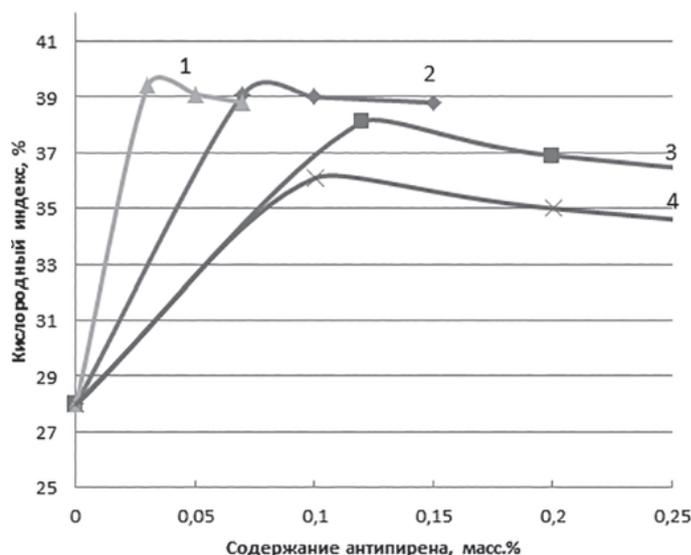


Рис. 1. Зависимость кислородного индекса от содержания антипирена: 1 – калиевая соль фторбутан-1 сульфокислоты реактивного качества CAS NO 29420-49-3, 2 – S-338, 3 – S-2000, 4 – смесь антипиренов (0,1 масс.% S-2000 + 0,003 масс.% S-338).

Для оценки эффективности действия антипиренов проведено определение категорий горючести на образцах толщиной 2 мм (таблица 1).

Таблица 1. Категория горючести композиций АПК с антипиренами на образцах различной толщины.

Содержание антипирена в композициях на основе ПК марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0	Категория горючести образцов с толщиной	
	$h = 4$ мм	$h = 2$ мм
ВТП-8/ПК-ЭА-7,0	ПВ-2	ПВ-2
0,07 масс.% S-338	ПВ-0	ПВ-2
0,12 масс.% S-2000	ПВ-0	ПВ-2
0,2 масс.% S-2000	ПВ-0	ПВ-2
1 масс.% S-2000	ПВ-0	ПВ-2
0,1 масс.% S-2000 + 0,003 масс.% S-338	ПВ-0	ПВ-2
Makrolon FR6717	ПВ-0	ПВ-0

Как следует из таблицы 1, используемые антипирены не позволяют получить максимальную категорию горючести при изготовлении тонкостенных изделий.

Для создания полимерных материалов с особым поведением при горении используют не только антипирены, но и добавки, снижающие каплепадение, так называемые антидрипинговые добавки.

Таблица 2. Свойства композиций с комплексом добавок на базе ПК (ПТР = 2,2 г/10 мин).

Состав композиций	ПТР, г/10 мин	Категория горючести	
		$d = 4$ мм	$d = 2$ мм
ПК	2,2	ПВ-2	ПВ-2
0,12 масс.% S-2000	2,4	ПВ-0	ПВ-2
2,0% АД + 0,12% масс. S-2000	5,3	ПВ-0	ПВ-0
1,5 масс.% АД + 0,12 масс.% S-2000	3,8	ПВ-0	ПВ-0
0,5 масс. % АД + 0,12 масс.% S-2000	3,0	ПВ-0	ПВ-0
0,5 масс. % АД + 0,07 масс.% S-338	3,2	ПВ-0	ПВ-0
Makrolon FR6717	2,3	ПВ-0	ПВ-0

Дополнительное введение 1,5–2,0 масс.% антидрипинговой добавки в модифицированный ПК (0,12 масс.% S-2000) приводит к значительному повышению кислородного индекса – до 44,8, при этом категория горючести не изменяется: ПВ-0 – для образца толщиной 4 мм и ПВ-2 – для 2 мм.

Отмечено, что введение добавки 40-001 Additive приводит к снижению вязкости расплава и, соответственно, к увеличению показателя текучести расплава (ПТР) модифицированного ПК.

Для оценки влияния ПТР на категорию горючести были изготовлены композиции с выбранным комплексом добавок на базе ПК с ПТР = 2,2 г/10 мин (таблица 2).

Из данных, приведенных в таблице 2, видно, что использование в качестве базовой марки высоковязкого полимера приводит к увеличению категории горючести тонкостенных образцов.

Таким образом, для получения трудногорючих листов ПК толщиной менее 4 мм с категорией горючести ПВ-0 необходимо использовать в качестве базового полимера ПК с низким значением ПТР ($2,5 \pm 1,0$ г/10 мин), например, марку РС-003 ПАО «Казаньоргсинтез», и комплекс функциональных добавок, не влияющих на оптические характеристики.

Литература

1. Патент 2049358 (ФРГ).
2. J. of Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1980, 18, №2, p. 245.
3. Патент 4195156 (США).
4. Заявка 54-85-247 (Япония).
5. Flame Retard Polym. Mater. V. 1, 2. Eds., Kuryla WS. Papa AG New-Jork, 1973, p. 344.
6. J. Polymer Mater, 1974, 3, N 2, p. 81–98.
7. Патент 3855277 (США).
8. Заявка 2115552 (ФРГ).
9. Патент 1495968 (Великобритания).
10. Патент 3919617 (США).
11. Патент 4039509 (США).
12. Патент 52-125121 (Япония).
13. Патент 52-125132 (Япония).
14. Высокомолек. соед., 1968, ХА, с. 1103.
15. Родэ В./ Новые поликонденсационные полимеры/ М.: Мир, 1969, с. 207–272.
16. Carter R.P., Reiner G.E. / Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. NY Sect./ 1980, p. 5–8.
17. Thomas L.S., Ogoe S.A. Tech. Conf. Sac. Plast. Eng., Baltimor – Washington Sect, 1985, p. 1000–1002.
18. Weil E.D. and Choudhary V./ J. of Fire Sciences/ (1995)13, p. 104–126.
19. Lu S.Y., Hamerton I. /Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. / Prog Polym Sci/ 2002/ 27:1661-712.
20. Ishli K., Shimomai K. /Flame-retardent polycarbonate resin composition and a molded product/ US Patent 6342550, 2002.
21. Periadurai T., Vijayakumarb C.T., Balasubramanian M/ Thermal decomposition and flame retardant behavior of SiO₂-phenolic nanocomposite/ J. Anal Appl Pyrol. 2010;89:244-9.
22. Yuan D.D., Yin H.Q., Cai X.F./ Effect of a novel flame retardant containing silicon and nitrogen on the thermal stability and flame retardancy of polycarbonate/ J. Therm Anal Calorim. 2012.
23. Schnell H. / Angwe. Chem., 68 (1956) 633–640.
24. Schell H. / Polym. Rev. 9 (1964).
25. Михайлов Ю.А. / Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов/ СПб.: НОТ, 2011 г., с. 216–221.
26. Hugard M. / J. of Fire Sciences/ (1996)14, p. 393–408.
27. Green G. / J. of Fire Sciences/ (1996)14, p. 426–442.
28. Schell H. / Ind. Ehg. Chem. 51 (1959) 157.