

УДК 541(64+126):539.2

## СТРУКТУРА КОМПОЗИЦИИ ПОЛИКАРБОНАТ — БИНАРНАЯ ОГНЕЗАМЕДЛИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА И ПРОДУКТОВ ЕЕ ПИРОЛИЗА

Быстров С. Г., Гомза Ю. П., Повстугар В. И.,  
Шилов В. В., Кодолов В. И.

Методами широкоугловой рентгенографии и электронной микроскопии изучена структура полимерной композиции с пониженной горючестью на основе ПК и фосфорванадийсодержащей огнезамедлительной системы, а также структура остатков пиролиза данной композиции. Модификация ПК приводит к незначительным изменениям характера надмолекулярной структуры, но структура остатков пиролиза при этом существенно изменяется. Микропористость модифицированного и немодифицированного материалов также очень различна. Тонкая структура остатков пиролиза модифицированного полимера сохраняет характерные элементы ближней упорядоченности исходного полимера. Наличие огнезамедлительной системы приводит к формированию остатков пиролиза в виде пространственного каркаса с размерами ячеек до ~100 мкм.

Ингибирование процессов горения — одно из наиболее важных условий успешного применения новых полимерных конструкционных материалов в промышленности. Поэтому в настоящее время разрабатываются и апробируются различные способы снижения горючести полимеров [1]. К числу перспективных огнезамедлителей относится бинарная система красный фосфор — *m*-ванадат бария [2, 3]. Известно, что при нагревании между компонентами этой смеси происходит взаимодействие, приводящее к образованию группировок Р—O—V [3], сопровождающееся изменением степени окисления фосфора и восстановлением ванадия. Вследствие этого образуются связи компонентов данной системы с функциональными группировками ПК, например C=O...V [4]. Последнее приводит к резкому повышению эффективности бинарного огнезамедлителя по сравнению с индивидуальными компонентами системы.

Поскольку компоненты огнезамедлительной системы (ОГЗС) в настоящем случае вводятся в полимер в виде мелкодисперсного порошка, с физико-химической точки зрения модифицированный полимер представляет композицию полимер — наполнитель и для него должны быть справедливы закономерности структурной модификации, известные для широкого класса наполненных полимеров [5]. Однако непосредственный интерес представляет взаимосвязь модифицирующего воздействия отдельных компонентов и ОГЗС в целом со структурными особенностями соответствующих наполненных полимеров и продуктов их пиролиза. Такого рода данные необходимы для выявления оптимальных вариантов сочетания огнезамедлительных свойств и физико-химических характеристик композиционных полимерных материалов.

Данная работа посвящена исследованию структуры композиции ПК — красный фосфор — *m*-ванадат бария и продуктов ее пиролиза.

Для структурных исследований изучаемой системы использовали поликарбонат ПК-4 (ТУ 605-1668-74). Полимер предварительно очищали переосаждением из раствора в хлороформе в пятикратный избыток изобутилового спирта. Красный фосфор многократно промывали в дистиллированной воде, а затем сушили в вакууме при 373 К в течение 8 ч. Для использования в качестве наполнителя отбирали частицы размером <2 мкм посредством отмучивания в дистиллированной воде. *m*-Ванадат

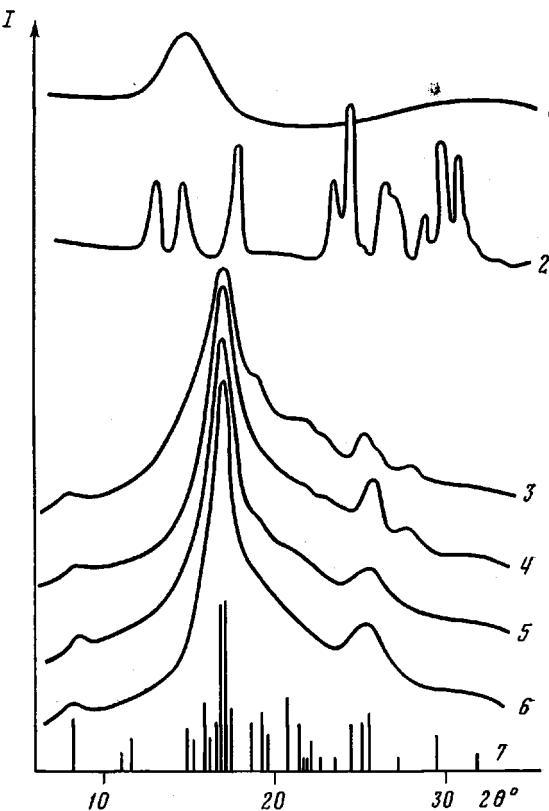


Рис. 1. Широкоугловые дифрактограммы исходных компонентов и композиции ПК – ОГЗС: 1 – красный фосфор; 2 – *m*-ванадат бария; 3 – ПК + 4% красного фосфора + 2% *m*-ванадата бария; 4 – ПК + 2% *m*-ванадата бария; 5 – ПК + 4% красного фосфора; 6 – ПК исходный; 7 – штрихдиаграмма брэгговских отражений для высококристаллического ПК

бария предварительно промывали в дистиллированной воде, отмучивали до размешиванием, а затем сушили при тех же режимах.

Смесь мелкодисперсных компонентов ОГЗС диспергировалась с помощью ультразвукового диспергатора в хлороформе. Затем при непрерывном перемешивании и температуре 323 К во взвеси наполнителя в хлороформе растворяли ПК. Полученный раствор выливали в чашку Петри. Растворитель удаляли на воздухе, а затем в вакууме при комнатной температуре. По описанной методике были приготовлены пленки толщиной 0,1 мм следующего состава: исходный ПК; ПК+4% (весовых) красного фосфора; ПК+2% *m*-ванадата бария; ПК+4% красного фосфора+2% *m*-ванадата бария. Содержание компонентов в исследуемых композициях выбирали с учетом ранее найденных условий снижения горючести [4].

Пиролиз образцов проводили в кварцевой печи при 1073 К в течение 5 мин в инертной атмосфере (азот) и на воздухе.

Структурные исследования проводили методом широкоугловой рентгенографии. Эксперименты проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 методом съемки «на просвет» при использовании излучения медного анода, отфильтрованного никелем в режиме автоматического шагового сканирования детектора (сцинтилляционный счетчик). Полученные дифрактограммы нормировали к одинаковой интенсивности первичного пучка и одинаковой длине оптического пути в образцах [6]. Обработку кривых рассеяния для нахождения индекса кристалличности проводили по методу Метьюза [7]. При этом профиль аморфного рассеяния выбирали идентичным для всей серии исследуемых образцов.

Электронно-микроскопические исследования проводили с использованием просвечивающего и растрового микроскопов. В первом случае был использован микроскоп JEM-100 C (ускоряющее напряжение 80 кВ,  $\times 5000$ – $\times 10000$ ). Углеродные реплики с оттенением хромом были получены с поверхности образцов, предварительно протравленной в кислородной высокочастотной плазме [8]. Для растровой микроскопии использовали прибор МРЭМ-100. При этом работали с ускоряющим напряжением 25 кВ при увеличении 100. Частицы образца приклеивали к металлической подложке проводящим клеем.

На рис. 1 приведены широкоугловые дифрактограммы исходных компонентов исследуемых композиций и трех наполненных образцов. На этом же рисунке показана штрихдиаграмма брэгговских отражений для высоко-

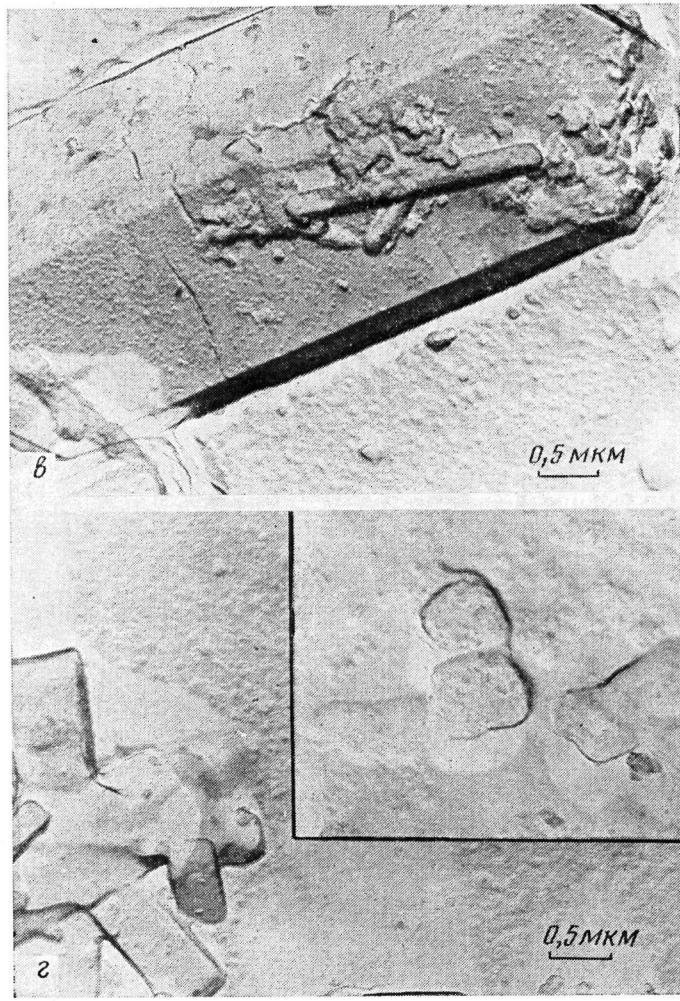
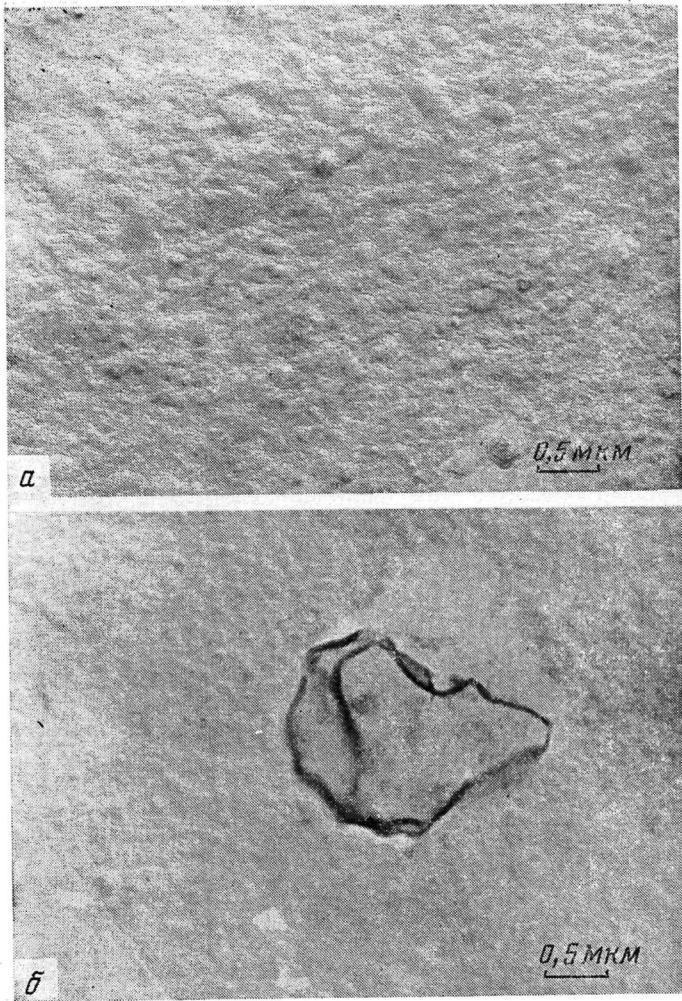


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии реплик исходного ПК и исследуемых композиций: *а* – исходный ПК; *б* – ПК + 4% красного фосфора; *в* – ПК + 2% *m*-ванадата бария; *г* – ПК + 4% красного фосфора + 2% *m*-ванадата бария

кокристаллического ПК [9]. Для красного фосфора характерна картина рассеяния аморфного типа, и для *m*-ванадата бария – типичная для поликристалла. Исследуемый ПК, судя по дифрактограмме, является слабокристаллическим образцом, для которого характерны дифракционные эффекты, наблюдаемые в соответствующем аморфном полимере [10]. В то же время ряд максимумов и выступов на дифрактограмме ПК по своему расположению совпадает с наиболее интенсивными максимумами высококристаллического образца [11].

Дифракционные кривые композиций содержат практически все характерные максимумы исходного ПК. В то же время характерных для красного фосфора и *m*-ванадата бария дифракционных эффектов не наблюдается. Если в случае красного фосфора это неудивительно, поскольку размытые дифракционные максимумы этого компонента, содержащегося в небольшом количестве, нельзя идентифицировать на фоне рассеяния полимерной матрицы, то отсутствие кристаллических рефлексов *m*-ванадата бария трудно объяснить малым содержанием этого компонента в композициях. Единственным новым максимумом в композициях с *m*-ванадатом бария является пик при 28°.

Сопоставление главного максимума в чистом ПК и в составе композиции показывает, что в результате наполнения происходит понижение этого максимума, возрастание его полуширины и нарушение симметричности со стороны больших углов рассеяния. В большей степени эффекты асимметрии главного максимума выражены для образцов, содержащих красный фосфор. Таким образом, данный эффект можно связывать с влиянием именно этого компонента.

Проведенные расчеты показывают, что в результате наполнения ПК индекс кристалличности понижается от 0,24 для исходного полимера до 0,23, 0,19 и 0,15 в ряду композиций, содержащих красный фосфор, *m*-ванадат бария и бинарную ОГЭС соответственно.

Резюмируя результаты широкоугловых рентгеновских исследований рассматриваемых композиций, следует отметить, что под влиянием мелкодисперсных наполнителей происходит слабо выраженная модификация полимерной матрицы, выражаясь в образовании более дефектных структур. С одной стороны, это может быть вызвано формированием на границе полимер – наполнитель слоя макромолекул с пониженной плотностью [5], а с другой – образованием координационных связей V...O=C, обусловленных наличием *m*-ванадата бария. Такие изменения структуры создают предпосылки с одной стороны, для улучшения физико-механических характеристик полимерного материала, обычно наблюдаемого при наполнении подобными добавками [12], а с другой – для повышения вероятности катализа процессов карбонизации и образования упорядоченных углеродных структур в контактной зоне полимер – наполнитель при горении или пиролизе [13].

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические снимки решеток композиций исследуемых составов. Можно отметить, что для чистого ПК характерна нодулярная структура, типичная для слабокристаллических аморфных гомополимеров. В случае композиции, содержащей в качестве добавки красный фосфор, видно, что частицы наполнителя имеют неправильную форму с размерами ~2 мкм. В отличие от этого *m*-ванадат бария распределяется в объеме полимера в виде хорошо ограниченных частичек размером ~6 мкм. На снимке ПК, наполненного смесью красного фосфора и *m*-ванадата бария, видны частички с формами, характерными для того и другого наполнителя.

Из приведенных электронно-микроскопических данных следует, что наполнение красным фосфором и *m*-ванадатом бария приводит к слабо выраженным изменениям морфологии полимерной матрицы. Последнее полностью соответствует тому обстоятельству, что тонкая структура полимерной матрицы, находящая отражение в данных широкоугловой рентгенографии, при этом претерпевает лишь незначительные изменения. Очевидно, модификация полимерной матрицы, связанная с наличием указанных мелкодисперсных наполнителей, затрагивает небольшие по

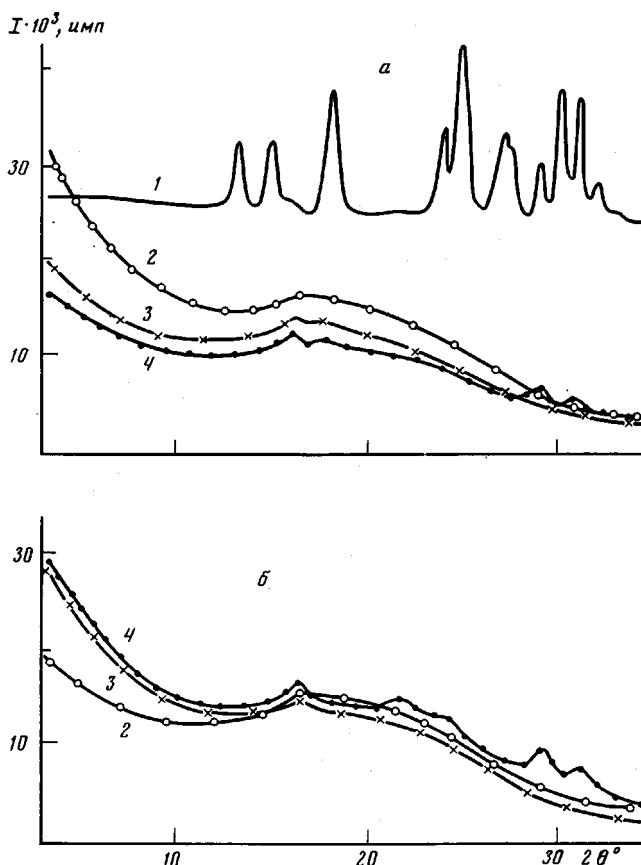


Рис. 3. Широкоугловые дифрактограммы остатков пиролиза в атмосфере азота (а) и на воздухе (б) исходного ПК и исследуемых композиций:  
1 – исходный *m*-ванадат бария; 2 – ПК исходный; 3 – ПК +4% красного фосфора; 4 – ПК +4% красного фосфора +2% *m*-ванадата бария

толщине слои полимера, окружающие внедренные в него частицы наполнителя.

На рис. 3 приведены широкоугловые дифрактограммы остатков пиролиза исследуемых систем, полученных при пиролизе в атмосфере азота и на воздухе. На этом же рисунке для сопоставления приведена дифракционная кривая для исходного *m*-ванадата бария. Кривая рассеяния остатков пиролиза чистого ПК в атмосфере азота характеризуется полностью диффузным видом. В отличие от этого на кривых рассеяния оставшихся остатков пиролиза (в том числе полученных при пиролизе ПК на воздухе) можно отметить наличие слабо выраженных максимумов при угле рассеяния, равном  $16^\circ$  (межплоскостное расстояние 0,55 нм). На дифрактограмме остатков пиролиза ПК, наполненного красным фосфором, полученных в атмосфере азота, на левом и правом плечах этого максимума наблюдаются слабо выраженные максимумы. При пиролизе этой системы на воздухе данный эффект выражен в меньшей степени. Отмеченные особенности дифрактограмм остатков пиролиза чистого ПК и системы ПК – красный фосфор свидетельствуют об образовании в них при температуре пиролиза (1073 К) незначительного количества слабо-кристаллических структур.

На дифракционных кривых ПК, наполненного бинарной ОГЗС, в результате пиролиза проявляется кроме отмеченного максимума при  $16^\circ$  ряд хорошо выраженных дифракционных пиков. Два из них, при  $29$  и  $31^\circ$ , проявляются на остатках, полученных при пиролизе в атмосфере азота и на воздухе. В то же время максимумы при  $22$  и  $24^\circ$  характерны только для системы, пиролизованной на воздухе. Сопоставление с дифракционной кривой для поликристаллического *m*-ванадата бария показывает, что

отмеченные максимумы не имеют отношения к чистому *m*-ванадату. Они свидетельствуют, по-видимому, об образовании в результате пиролиза соединений, характеризующихся наличием кристаллической фазы.

Помимо отмеченных выше особенностей и различий дифрактограмм остатков пиролиза исследуемых систем необходимо отметить по крайней мере две общие для них черты. На всех дифракционных кривых проявляется хорошо выраженный малоугловой взлет, свидетельствующий о том, что при пиролизе образуется высокопористый материал с размерами микропор порядка нескольких нанометров, т. е. для пиролизных остатков типична микропористая структура, наблюдаемая в аморфных углях и в продуктах карбонизации и графитирования некоторых полимеров (ПАН, гидратцеллюлоза) [14–16].

Из рис. 3 следует, что в максимальной степени микропористость выражена в остатке пиролиза исходного ПК в атмосфере азота. Пиролиз ПК, наполненного фосфором и бинарной ОГЗС, на воздухе приводит к несколько меньшей, но в одинаковой степени выраженной пористости. Наименьшей пористостью обладают остатки пиролиза, полученные в атмосфере азота системы ПК – фосфор – *m*-ванадат бария.

Еще одной характерной для рассматриваемых остатков пиролиза чертой является то, что аморфное рассеяние намного выше кристаллического, проявляющегося в виде слабо выраженных максимумов на фоне диффузных кривых широкоуглового рассеяния. вне зависимости от наличия или отсутствия ОГЗС диффузный максимум этих кривых расположен при 16°, что соответствует межплоскостному расстоянию 0,55 нм. Пиролиз в атмосфере азота приводит к большей выраженности данного максимума при наличии ОГЗС. При пиролизе на воздухе введение последних, наоборот, обусловливает его меньшее проявление.

Представляется интересным сопоставить положение рассмотренного выше диффузного максимума широкоугловых дифрактограмм остатков пиролиза с соответствующим максимумом продуктов карбонизации другого полимера – гидратцеллюлозы. В последнем случае высокотемпературная обработка при 1273 К приводит к столь же диффузному максимуму широкоуглового рассеяния [17]. Однако положение его вершины соответствует углу рассеяния 23° (межплоскостное расстояние 0,37 нм), что типично для упаковки слабоупорядоченной системы графитированных слоев. Очевидно, при пиролизе рассматриваемых систем на основе ПК не возникает конденсированных колец, имеющих место в продуктах высокотемпературной обработки при карбонизации. Сопоставление данных рис. 1 и 3 показывает, что положение главного дифракционного максимума ПК точно совпадает с положением диффузного максимума остатков пиролиза. Это позволяет заключить, что имеется определенная преемственность в характере ближней упорядоченности исходного ПК и остатков его пиролиза.

На рис. 4 приведены растровые микрофотографии продуктов пиролиза на воздухе исходного ПК и ПК, модифицированного бинарной ОГЗС. Сравнение этих снимков позволяет заключить, что на масштабном уровне порядка сотен микрометров имеются существенные различия структуры остатков пиролиза модифицированного и немодифицированного ПК. В случае немодифицированного полимера поверхность остатков пиролиза имеет большое количество кратеров, образовавшихся вследствие выхода газов из объема образца при фазовом разделении жидкость – газ в высокотемпературной области. Из микрофотографии поверхности остатков пиролиза модифицированного поликарбоната видно, что конденсированная фаза состоит из плотных лент или жгутов, образующих ажурный пространственный каркас. Подобный тип морфологии приближается к типу в продуктах карбонизации некоторых полимеров при получении углеродных волокон [18]. Однако, как уже отмечалось, с точки зрения тонкой структуры рассматриваемые нами продукты пиролиза существенным образом отличаются от продуктов карбонизации различных полимеров. Сравнительное изучение горючести образцов пленок по времени самостоятельного горения и по длине обгоревшего участка образца (ГОСТ 17088-71)

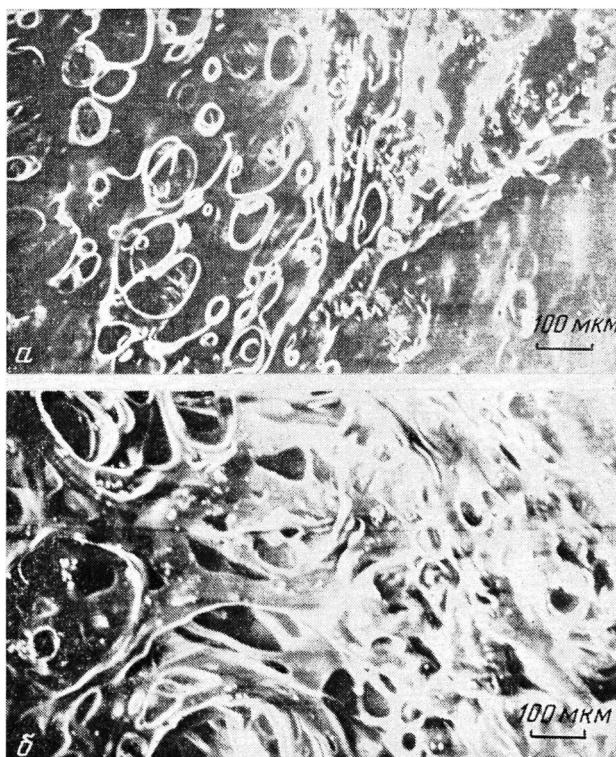


Рис. 4. Растворные электронно-микроскопические фотографии продуктов пиролиза на воздухе исходного ПК (а) и композиции ПК +4% красного фосфора +2% м-вападата бария (б)

показало, что по горючести образцы можно расположить следующим образом: ПК +2% Ba(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ≥ ПК ≥ ПК +4% Р > ПК +6% ОГЗС.

Горючесть ПК, содержащего 4% фосфора, в 2,4 раза ниже горючести исходного ПК, а ПК, модифицированного ОГЗС, почти в 3 раза. Причем при поджигании полимерной пленки, содержащей ОГЗС, происходило только обугливание пленки без ее воспламенения, в то время как исходный материал зажигался.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М., 1981. С. 280.
2. Кодолов В. И., Храмая Г. С., Шабанова И. Н., Садакова Г. П., Ляхович А. М., Волков В. Л., Липатов А. М., Трапезников В. А. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 8. С. 2084.
3. Храмая Г. С., Садакова Г. П., Кодолов В. И., Никулина И. А., Князева Л. Ф. // Пласт. массы. 1984. № 4. С. 58.
4. Кодолов В. И., Князева Л. Ф., Храмая Г. С., Михайлов В. И., Повстугар В. И., Кибенко В. Д. // Пласт. массы. 1985. № 11. С. 56.
5. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. С. 304.
6. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. С. 296.
7. Matthews J. L., Peiser H. S., Richards R. B. // Acta Crystallogr. 1949. V. 2. № 1. Р. 85.
8. Лебедев Е. В., Липатов Ю. С., Безрук Л. И. // Новые методы исследования полимеров. Киев, 1975. С. 3.
9. Bonart R. // Makromolek. Chem. 1966. B. 92. S. 149.
10. Wignall G. D., Longman G. W. // Mater. sci. 1973. V. 13. № 6. P. 1439.
11. Hermans P., Weidinger A. // Makromolek. Chem. 1963. B. 64. S. 137.
12. Кодолов В. И., Повстугар В. И., Михайлов В. И. // Теоретические и практические аспекты огнезащиты древесных материалов. Рига, 1985. С. 122.
13. Bannatyne S., Oberlin A. // Carbon. 1982. V. 20. № 6. P. 449.
14. Perret R., Ruland W. // J. Appl. Crystallogr. 1972. № 5. P. 183.
15. Fourdeux A., Perret R., Ruland W. // Intern. Conf. Carbon Fibres Comp. Appl. L., 1971. № 9. 10 р.
16. Ruland W. // J. Polymer Sci. C. 1969. № 28. P. 143.

17. Липатов Ю. С., Шилов В. В. // Тез. докл. III Междунар. конф. по хим. волокнам. Т. 5. М., 1981. С. 49.
18. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М., 1974. С. 340.

Устиновский механический институт

Поступила в редакцию

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

13.I.1986

**STRUCTURE OF POLYCARBONATE — BINARY FIRE-RETARDANT  
SYSTEM COMPOSITION AND OF PRODUCTS OF ITS PYROLYSIS**

**Bystrov S. G., Gomza Yu. P., Povstugar V. I., Shilov V. V.,  
Kodolov V. I.**

**S u m m a r y**

The structure of the polymer composition having the decreased combustibility on the basis of PC and phosphorus-vanadium-containing fire-retardant system and the structure of pyrolysis residues of this composition have been studied by wide-angle X-ray analysis and electron microscopy methods. Modification of PC results in slight changes of the character of supermolecular structure, but the structure of pyrolysis products is essentially changed. Microporosity of modified and nonmodified materials is also essentially different. The fine structure of pyrolysis residues of the modified polymer has the characteristic elements of near ordering of the initial polymer. The presence of the fire-retardant system results in formation of pyrolysis residues as a three-dimensional network having the cells of the ~100 mcm size.