

УДК 541.64:546.18

**ВЛИЯНИЕ КРАСНОГО ФОСФОРА НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ
ДЕСТРУКЦИЮ *m*-КАРБОРАНСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАМИДА**

**Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г.,
Кац Г. А., Комарова Л. И.**

Изучено влияние добавок мелкодисперсного красного фосфора на термоокислительную устойчивость *m*-карборансодержащего полиамида. Показано, что введение красного фосфора в пленку полиамида в количестве 3% способствует образованию термостойких структур при относительно низких температурах. Кислородный индекс при этом увеличивается с 16,1 для исходного полиамида до 21,1 для полиамида содержащего добавку 3% красного фосфора.

Хорошо известно, что введение *m*-карборансодержащих фрагментов в цепь полиамидов приводит к заметному увеличению их термостойкости в инертной атмосфере и вакууме [1, 2]. Однако при нагревании полиамидов *m*-карборандикарбоновой кислоты на воздухе уже при 250–300° наблюдается увеличение веса образцов полиамидов, достигающее 20–33 вес.% при 450–550°, за счет взаимодействия карборанового ядра с кислородом и влагой воздуха.

Из литературы известно, что введение красного фосфора в некоторые классы полимеров приводит к увеличению кислородного индекса [3, 4]. В связи с этим нам представлялось интересным изучить влияние такого эффективного ингибитора горения, как красный фосфор, на термоокислительную устойчивость поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карборанилендикарбамида.

Обычно результативность действия ингибиторов оценивается по стандартным методикам. В настоящей работе использовали метод кислородного индекса, который является одним из распространенных методов оценки горючести полимеров [3].

Очистку красного фосфора проводили сначала кипячением в 7%-ном растворе NaOH, затем в воде. Отфильтрованный фосфор отмывали водой до нейтральной реакции, после чего многократно промывали этанолом для освобождения от примесей фосфинов и сушили при 77°/1,33 кПа над P₂O₅. Полученный таким образом фосфор добавляли в определенном количестве в раствор 0,25 г поли-*n,n'*-дифенилен-*m*-карборанилендикарбамида в 10 мл ТГФ. Отлитые из суспензии пленки содержали 1,1; 3; 4,9; 5,7; 8,9 вес.% фосфора, что контролировали методом элементного анализа. ТГА проводили на воздухе на образцах весом 50 мг со скоростью нагревания 5 град/мин. Кислородный индекс измеряли на приборе фирмы «Toaoseaka». ИК-спектры регистрировали на спектрометре Перкин-Эльмер 457.

Пленки для ИК-спектров имели одинаковую толщину и их спектральные кривые совпадали (рис. 1, *a*). Эти же пленки подвергали нагреванию на воздухе при 280° в течение 1,5 ч. Спектральные кривые после нагревания изображены на рис. 1, *b*, *c*.

Полученные результаты представлены на рис. 2, где показано влияние содержания красного фосфора в образцах полиамида на величину кислородного индекса. Из рисунка видно, что введение красного фосфора в *m*-карборансодержащий полиамид (КПА) в количестве до 9% приводит к увеличению кислородного индекса полимера, максимальное значение (21,1) которого достигается при содержании фосфора 3%. Кислородный индекс исходного КПА составляет 16,1.

Сравнение данных динамического ТГА на воздухе для исходного и

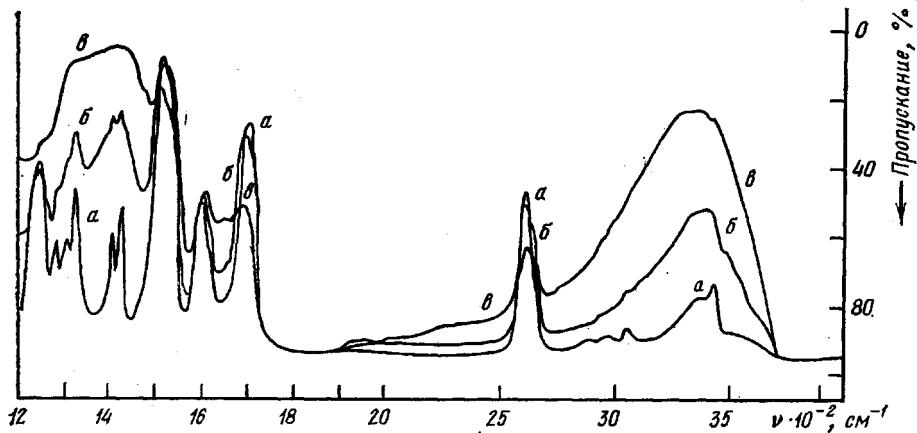


Рис. 1

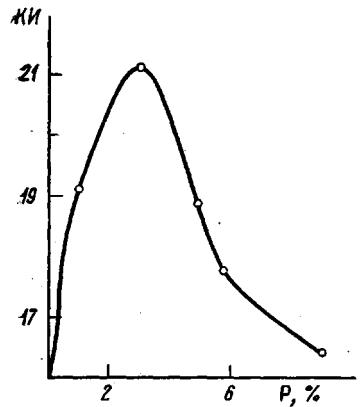


Рис. 2

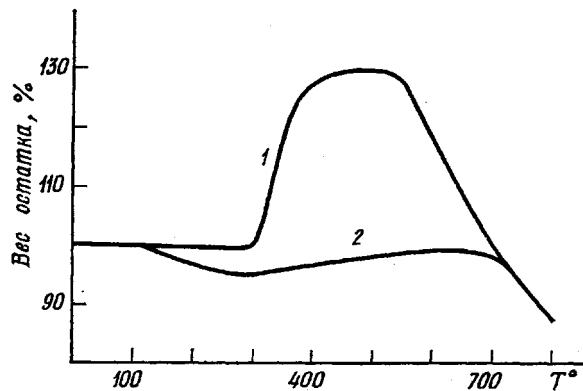


Рис. 3

Рис. 1. ИК-спектры пленок КПА до (а) и после нагревания на воздухе при 280° в течение 1,5 ч (б, в). а – с добавкой 3% фосфора и без него (кривые совпадают, толщина пленок одинаковая); б – без фосфора; в – с добавкой 3% красного фосфора

Рис. 2. Влияние содержания красного фосфора на величину кислородного индекса (КИ) м-карборансодержащего полиамида

Рис. 3. Кривые динамического ТГА: 1 – м-карборансодержащий полиамид, 2 – то же с добавкой 3%-ного фосфора. Скорость нагревания 4,5 град/мин

фосфорсодержащего полимеров (рис. 3) показало, что они существенно отличаются. Так, у исходного КПА наблюдается значительное увеличение веса, достигающее максимального значения при 450–550° (30% от веса исходного образца). У фосфорсодержащего полиамида в этом диапазоне температур имеется лишь незначительное уменьшение в весе, причем изменение содержания фосфора в полимере от 1 до 9 вес.% практически не отражается на ходе кривых ТГА. Эти данные, в сочетании с повышением кислородного индекса, казалось бы, свидетельствуют о повышении термоокислительной устойчивости карборансодержащего полиамида. Однако сравнительный анализ ИК-спектров образцов исходного КПА и содержащего 3,0 вес.% фосфора, прогретых в течение 1,5 ч на воздухе при 280°, показал, что ИК-спектр фосфорсодержащей пленки КПА (рис. 1) содержит более интенсивные полосы поглощения в областях ~ 3270 и $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ (валентные колебания связей $\text{B}-\text{OH}$ и $\text{B}-\text{O}-\text{B}$) и значительно менее интенсивные колебания при ~ 1720 и $\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$ (валентные колебания связей $\text{C}=\text{O}$ амида и $\text{B}-\text{H}$).

Эти данные свидетельствуют о том, что термоокисление фосфорсодержащей пленки происходит в большей степени, чем исходной. При этом прочность фосфорсодержащих пленок уменьшается практически в той же степени, что и прочность пленок без фосфора (таблица).

По-видимому, фосфор катализирует окисление полиамида, вследствие чего образование термостойкой структуры со связями В—О—В происходит при более низкой температуре. Полученная таким образом структура обладает более высоким кислородным индексом, чем структура полиамида, образующаяся в отсутствие фосфора.

Отсутствие привеса на кривых ТГА фосфорсодержащих пленок, по-видимому, можно объяснить тем, что усиленное окисление полиамида в интервале температур 300–500°, приводящее к увеличению веса образца полимера, компенсируется деструктивными процессами, сопровождающимися потерей веса.

Прочностные свойства пленок КПА

Полимер	$\sigma_{B,2}$	σ_p
	МПа	
Исходный КПА	48,5	68,0
То же + 3% Р	39,0	46,0
КПА, прогретый 1,5 ч на воздухе при 280°	19,8	23,0
То же + 3% Р	16,0	19,0

Таким образом, результаты проведенной работы свидетельствуют о том, что введение красного фосфора в *m*-карборансодержащий полиамид в количестве 3 вес.% значительно увеличивает кислородный индекс и препятствует самовоспламенению этого полимера при нагревании его на воздухе.

Авторы выражают благодарность Н. Г. Бутылкиной за определение кислородного индекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибкова П. Н., Балыкова Т. Н. Acta Polymerica, 1981, т. 32, № 2, с. 61.
2. Коршак В. В., Данилов В. Г., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И., Лейтес Л. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 7, с. 1517.
3. Fenimore C. P., Martin F. G. Combustion and Flame, 1966, № 10, p. 135.
4. Ballistieri A., Montaudo S., Scamporrino E. Makromolek. Chem., 1981, B. 182, № 5, S. 1301.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
22.XII.1982

THE EFFECT OF RED PHOSPHORUS ON THERMOOXIDATIVE DESTRUCTIN OF *m*-CARBORANE-CONTAINING POLYAMIDE

Korshak V.V., Bekasova N.I., Komarova L.G.,
Katz G.A., Komarova L.I.;

S u m m a r y

Addition of finely dispersed red phosphorus was shown to effect the stability of *m*-carborane-containing polyamide towards thermooxidation. It was shown, that red phosphorus having been added into the film in the amount of 3% enables the formation of thermostable structures at relatively low temperatures. The oxygen index is increased from 16,1 for initial polyamide to 21,1 for polyamide with 3% red phosphorus added.