

ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ПОЛИКОМПЛЕКСЫ АЛЮМОБОРОФОСФАТОВ С АНИЛИНОМ

© 2019 г. А. Ю. Шаулов^{1,*}, Е. М. Нечволодова¹, Р. А. Сакович¹,
Л. В. Владимиров¹, А. В. Грачев¹, Л. А. Ткаченко¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: ajushaulov@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.06.2018;

после доработки 20.06.2018;

принята к публикации 20.08.2018

Получены продукты взаимодействия олигомерного алюмоборофосфата (АФС) с анилином, представляющие собой комплексы на основе водородных связей, что подтверждено данными ИК-спектроскопии и квантовохимическими расчетами. Показано, что атомы азота и водорода аминогруппы анилина образуют водородные связи соответственно с атомами водорода и кислорода фосфатной группы АФС с суммарной энергией в 14.2 ккал/моль. Анилин при добавлении к АФС, окруженному оболочкой из молекул воды, анилин вытесняет две молекулы воды с “поверхности” цепи. Выигрыш в энергии составляет 9.1 ккал/моль. Методом ИК-спектроскопии в твердотельном образце поликомплекса обнаружены сильные донорно-акцепторные взаимодействия молекул воды с атомами алюминия и фосфора алюмоборофосфата. Образование термопластичных олигомерных комплексов сопровождается увеличением температуры размягчения и текучести с ростом содержания анилина. Это означает, что в “мягких” условиях возможна модификация монофункциональным амином полиоксидного неорганического полимера – металлофосфата. Показано, что водостойкость поликомплекса выше, чем у алюмоборофосфата.

Ключевые слова: поликомплексы, неорганические полиоксиды, алюмоборофосфат, анилин, водостойкость.

DOI: 10.1134/S0207401X19020122

Металлофосфаты и их композиции находят широкое применение при производстве высокотемпературных материалов [1–3], огнезащитных покрытий [4–6] и неорганических клеев [7]. В качестве составляющих этих композиций используются, в частности, смеси азотсодержащих органических соединений (аминов, аминокислот, амидов), которые рассматриваются как компоненты, повышающие рН среды, способствуя тем самым отверждению смесей [8]. Учитывая практическую значимость этих полимеров, представляет интерес рассмотреть возможный механизм влияния аминов на свойства металлофосфатов, используемых в виде водных растворов с целью расширения области их применения.

Ранее при исследовании совместной полимеризации борной кислоты и капролактама было обнаружено образование водородных связей между оксидами бора и атомами азота мономерных звеньев синтезируемого полиамида [9]. Кроме того, показано, что физические взаимодействия атомов азота органических соединений с полиоксидами бора настолько эффективны, что ингибируют процесс поликонденсации борной

кислоты [10, 11]. Исходя из этого, рассмотрена возможность физической модификации олигомерного алюмоборофосфата анилином как монофункциональным соединением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали 55%-ный водный раствор алюмоборофосфата в соотношении Al/P, равном 2 (торговый дом ВЗХР, г. Воскресенск, Россия), и анилин марки “ч” (ГОСТ 5819-78, Россия). Термическую обработку образцов проводили в интервале температур 110–150°C при подъеме температуры со скоростью 10°/мин и последующей выдержке при заданном значении. Термомеханический анализ был проведен на приборе Netzsch–ТМА 402/2/G (Netzsch, Германия), для термогравиметрического анализа (ТГА) использовали прибор Netzsch-DSK Jupiter STA 449 F3 (Netzsch, Германия). ИК-спектры регистрировали с помощью фурье-спектрометра Vertex-70 (Bruker, Германия) с разрешением 4 см⁻¹. Для измерения спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) использовали

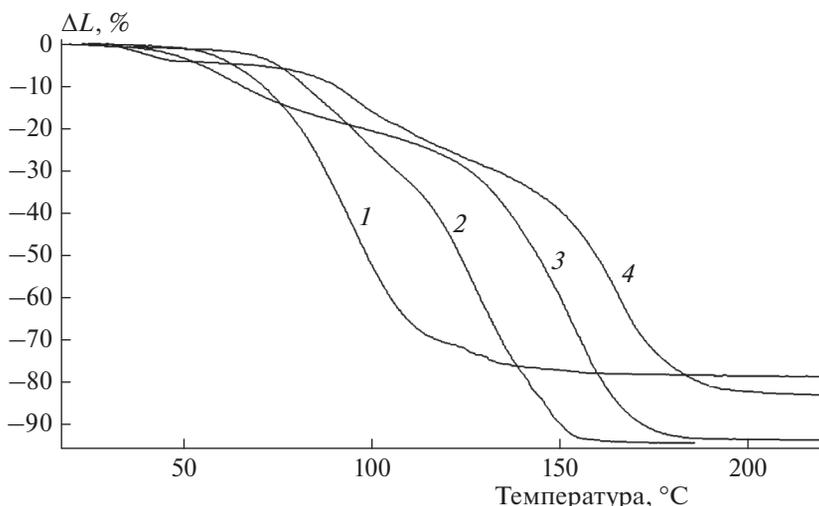


Рис. 1. Термомеханические характеристики композиций алюмоборфосфата с анилином при различных соотношениях АФС/анилин (синтез проведен в течение 1.5 ч при 110 °С: 1 — чистый АФС, 2 — 90/10, 3 — 75/25, 4 — 70/30 мас. %).

горизонтальную приставку GladiATR (Pike Technologies, США) с элементом внутреннего отражения из алмаза (однократное отражение при угле падения излучения 45°). Регистрацию и обработку спектров проводили с помощью пакета программ Opus 7.0 (Bruker, Германия). Квантовохимические расчеты выполнены с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М.В. Ломоносова методом теории функционала плотности DFT [12] с функционалом bh-lур [13] при помощи квантовохимического пакета Turbomole [14]. Оптимизация геометрии проводилась в тройномдзета-базисе TZVP [15], а для расчета энергий взаимодействия использовались абсолютные электронные энергии комплексов, рассчитанные в четверномдзета-базисе QZVP [15]. При использовании четверногодзета-базиса ошибка при вычислении энергий взаимодействия комплексов BSSE резко уменьшается и ею можно пренебречь [16].

С целью изучения свойств композиций алюмоборфосфата и анилина измерены термомеханические характеристики продуктов термической обработки гомогенных водных растворов алюмоборфосфата и анилина. Обнаружено, что увеличение температуры, времени термической обработки и концентрации анилина сопровождается ростом температур размягчения и текучести образцов.

В качестве примера приведены термомеханические кривые продуктов термической обработки водных растворов АФС с анилином при $T = 110^\circ\text{C}$ в течение 1.5 ч (рис. 1). Характер кривых указывает на термопластичный характер исследованных продуктов взаимодействия компонентов и существенное влияние содержания анилина не только на температуры размягчения (T_p) и текучести

($T_{\text{тек}}$), но и на состав продуктов, отражающийся на форме кривых.

Количественный анализ влияния времени термической обработки растворов АФС/анилин на термомеханические характеристики продуктов взаимодействия компонентов и сравнение с характеристиками термообработанного АФС также показали рост значений T_p и $T_{\text{тек}}$ с увеличением времени взаимодействия (рис. 2). Показано, что при увеличении времени термической обработки растворов АФС/анилин значения T_p и $T_{\text{тек}}$ растут по сравнению с аналогичными характеристиками для термообработанного АФС (рис. 2). Интересно отметить, что измеренные температуры размягчения и текучести, являющиеся важными параметрами переработки термопластов, близки к аналогичным величинам для широкого круга органических полимеров, что указывает на возможность использования полученных соединений при разработке новых материалов с применением традиционных методов переработки пластмасс.

С целью определения природы полученных продуктов проведен анализ ИК-спектров водных растворов алюмоборфосфата и их смесей с анилином. По частотам полос при 3430 и 3350 cm^{-1} , относящихся соответственно к асимметричным и симметричным валентным колебаниям связей N—H анилина, можно сделать вывод об их ассоциации (рис. 3, кривая 3). Анализ ИК-спектров водных растворов АФС, содержащих анилин, показал значительные спектральные изменения, наиболее заметно проявляющиеся в области валентных колебаний NH-групп: резкий низкочастотный сдвиг и уменьшение интенсивности полос валентных колебаний NH-групп, которые становятся практически незаметными за счет

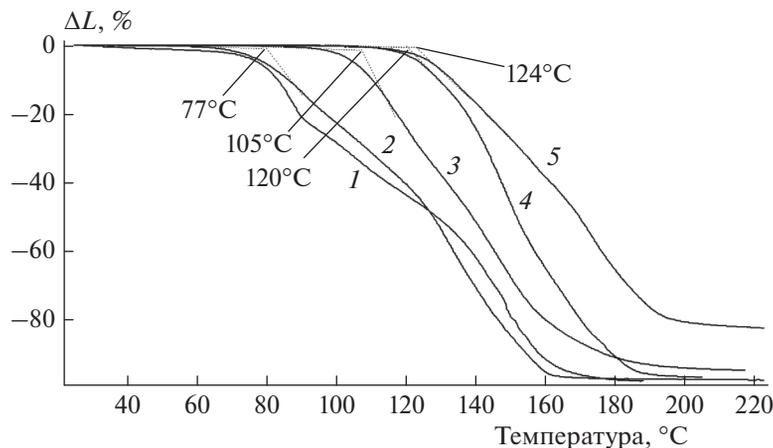


Рис. 2. Термомеханические характеристики продуктов взаимодействия алюмоборофосфата с анилином при соотношении АФС/анилин 80/20 мас. % и различных временах синтеза при 130°C: (1) АФС, 2 – 30, 3 – 60, 4 – 90, 5 – 120 мин.

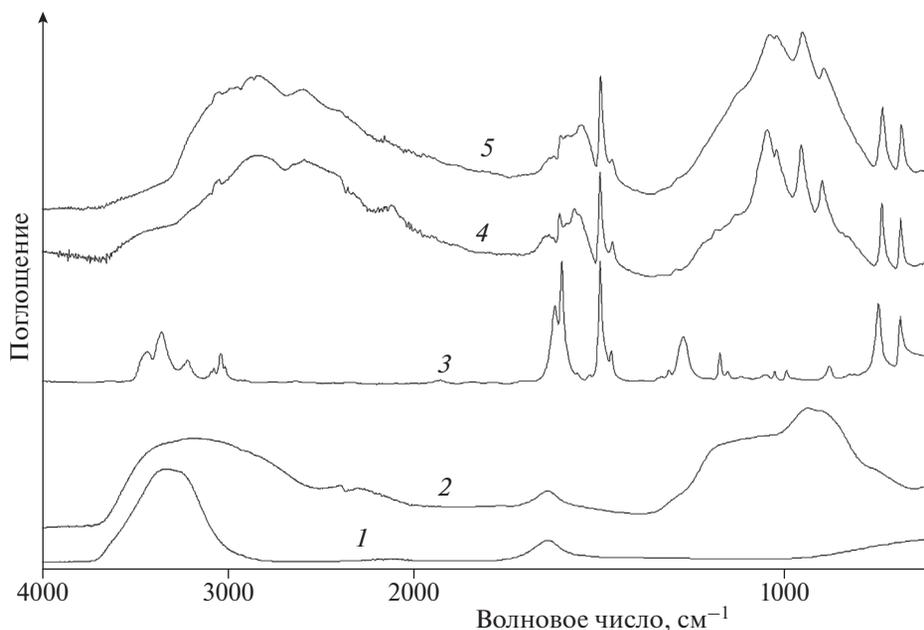


Рис. 3. ИК-спектры исходных соединений и продуктов взаимодействия алюмоборофосфата с анилином: 1 – вода, 2 – АФС, 3 – анилин, 4 – АФС/50 мас. % анилина (25°C), 5 – АФС/50 мас. % анилина (150°C).

включения в общую систему взаимодействий (рис. 3, кривая 4). Показано также, что полоса валентных колебаний ОН-групп в растворах сильно смещена в область низких частот и значительно уширена по сравнению с полосой спектра воды при 3400 см^{-1} , что свидетельствует об образовании прочных водородных связей воды с АФС (рис. 3, кривые 4, 5).

В широком диапазоне частот ($3650\text{--}1850\text{ см}^{-1}$) наблюдается так называемое непрерывное поглощение, характерное для водных растворов смесей солей металлов, способных в твердом состоянии образовывать несколько форм кристалло-

гидратов [17, 18]. Появление непрерывного поглощения в водных растворах АФС свидетельствует о различном числе молекул воды в сольватной оболочке АФС. Каждой из этих форм соответствует смещенная в область низких частот уширенная ($250\text{--}300\text{ см}^{-1}$) полоса валентных колебаний воды.

Как было показано ранее, образование Н-связей приводит к низкочастотному смещению полос валентных колебаний протонодонорных групп, однако известно, что при этом полосы деформационных колебаний смещаются в область более высоких частот (на $5\text{--}30\text{ см}^{-1}$), что характерно в

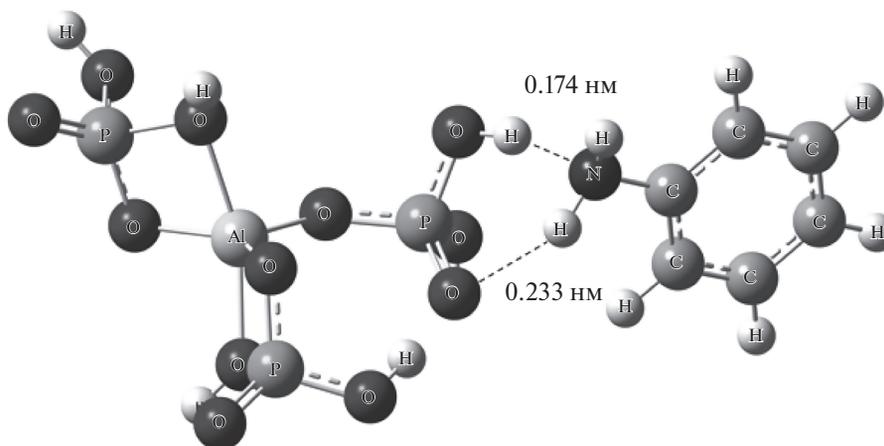


Рис. 4. Структура бимолекулярного комплекса мономерного звена АФС с анилином в вакууме, отвечающая минимуму на поверхности потенциальной энергии.

основном для органических соединений [19]. Следует отметить, что введение анилина в водный раствор АФС сильно меняет положение отдельных максимумов и полуширину полос валентных колебаний воды, что свидетельствует о “встраивании” анилина в общую систему водородных связей (рис. 3, кривые 4, 5).

Наряду с этим в ИК-спектрах композиций наблюдается сильное ослабление интенсивности полосы деформационных колебаний NH_2 -групп анилина (полоса при 1618 см^{-1}). Кроме того, появляется новая полоса при 1580 см^{-1} , которая смещается к 1567 см^{-1} после прогрева образца при 160°C . Эти факты можно объяснить взаимодействием NH_2 -групп анилина с атомами алюминия или фосфора. Дополнительным аргументом в пользу такого взаимодействия является значительный сдвиг полосы валентных колебаний CN -связи анилина от 1274 см^{-1} в область низких частот до $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$, где она перекрывается группой полос валентных колебаний PO_4^{3-} -групп.

Возможность образования комплексов АФС с анилином и энергия взаимодействия молекул воды и анилина с макромолекулой АФС, а также структура комплексов изучены с помощью квантовохимических расчетов. Найдены минимумы на поверхности потенциальной энергии основного электронного состояния изолированных молекул алюмоборфосфата и анилина в вакууме, а также их комплекса. В таком комплексе атом азота аминогруппы соединен с атомом водорода фосфатной группы АФС связью длиной 0.174 нм , а атом водорода с кислородом АФС — связью длиной 0.233 нм (рис. 4).

Общая энергия водородных связей была определена как разность электронной энергии комплекса и суммарной электронной энергии его

компонентов и составляет 14.2 ккал/моль . Аналогично было исследовано взаимодействие анилина с АФС, находящимся в водном окружении, и показано, что добавление одной молекулы анилина приводит к вытеснению двух молекул воды с цепи алюмоборфосфата (на рис. 5 эти молекулы выделены овалом); при этом суммарный выигрыш энергии составляет 9.1 ккал/моль . Это означает, что энергия водородной связи молекулы воды с алюмоборфосфатом составляет 4.5 ккал/моль , что близко к экспериментальным значениям [20].

Алюмоборфосфат и полученные поликомплессы, термически обработанные в одинаковых условиях (130°C , 1.5 ч), были исследованы методом ТГА (рис. 6). При анализе материального баланса образцов АФС и продуктов его взаимодействия с анилином (0–50 мас. % от АФС, 130°C , 1.5 ч) показано, что содержание воды в АФС составляет 32.3 мас. \% и не зависит от концентрации анилина. На примере композиции с 20 мас. \% анилина показано, что начальные потери массы в процессе термогравиметрических измерений образцов при температуре до 250°C не зависят от содержания анилина и составляют 13 мас. \% . Учитывая, что максимальная потеря массы АФС при 700°C составляет 25.1 мас. \% , а исходная концентрация воды равна 32.3 мас. \% , можно заключить, что остаточной воды в данном образце содержится не менее $32.3 - 25.1 = 7.2 \text{ мас. \%}$.

Иная картина наблюдается в смесевых композициях с анилином при $T > 250^\circ\text{C}$: потеря массы образца возрастает до максимального значения, составляющего 37.5 мас. \% . Следовательно, если принять за основу конечный состав АФС после его термообработки до 700°C , можно заключить, что концентрация продуктов деструкции анилина составляет $37.5 - 25.1 - 7.2 = 5.2 \text{ мас. \%}$.

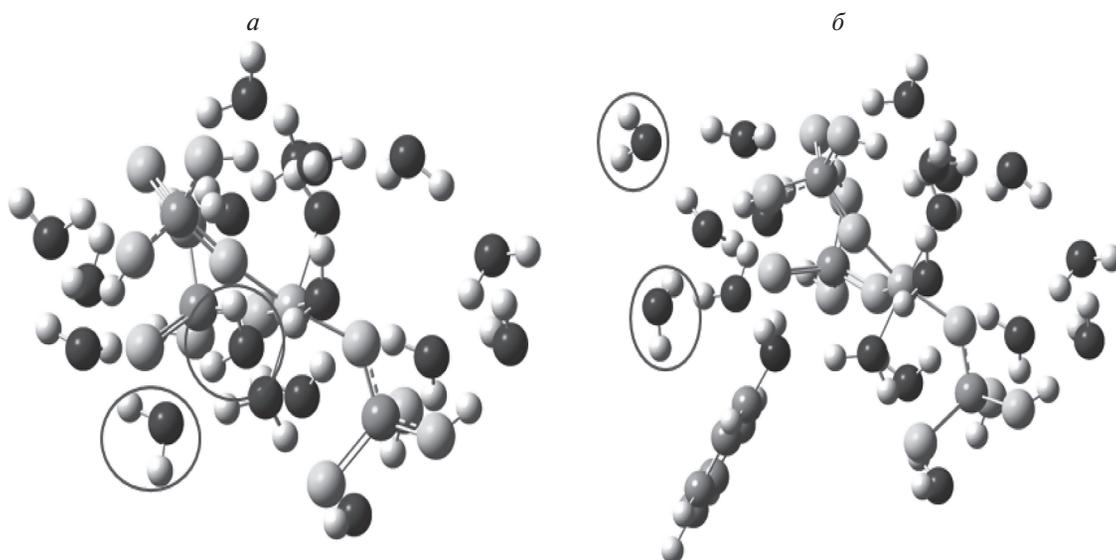


Рис. 5. Структура АФС в водном окружении до (а) и после (б) добавления молекулы анилина (атомы кислорода АФС на рисунке светлые, а атомы кислорода воды темные).

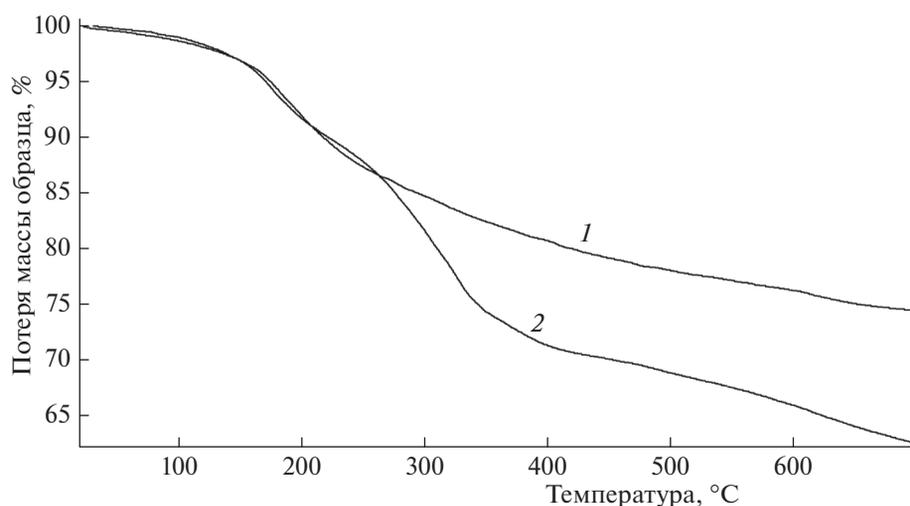


Рис. 6. Потеря массы АФС (1) и смеси его с 20 мас. % анилина (2) при нагревании.

Более детальная картина происходящих процессов может быть получена при сопоставлении термогравиметрических и калориметрических данных (рис. 7) в исследуемом интервале температур. Производная кривой потери массы позволяет связать между собой области изменения массы и тепловых эффектов.

Как следует из представленных данных, температурные области потери массы обоих образцов идентичны (250–260 °C), что может быть связано с потерей воды. При более высоких температурах на фоне монотонной потери массы АФС не обнаружено заметного теплового эффекта, в то

время как для АФС в смеси с анилином наблюдается эндотермический эффект, связанный, вероятнее всего, с потерей анилина.

Следует отметить, что нужно проявлять определенную осторожность при количественном сопоставлении тепловых эффектов потери воды для АФС и его смеси с анилином в области 250–260 °C в связи с довольно большим разбросом данных в этой области, зависящим, по-видимому, от термической предыстории образца. При анализе калориметрических данных следует также обратить внимание на неявно выраженный экзотермиче-

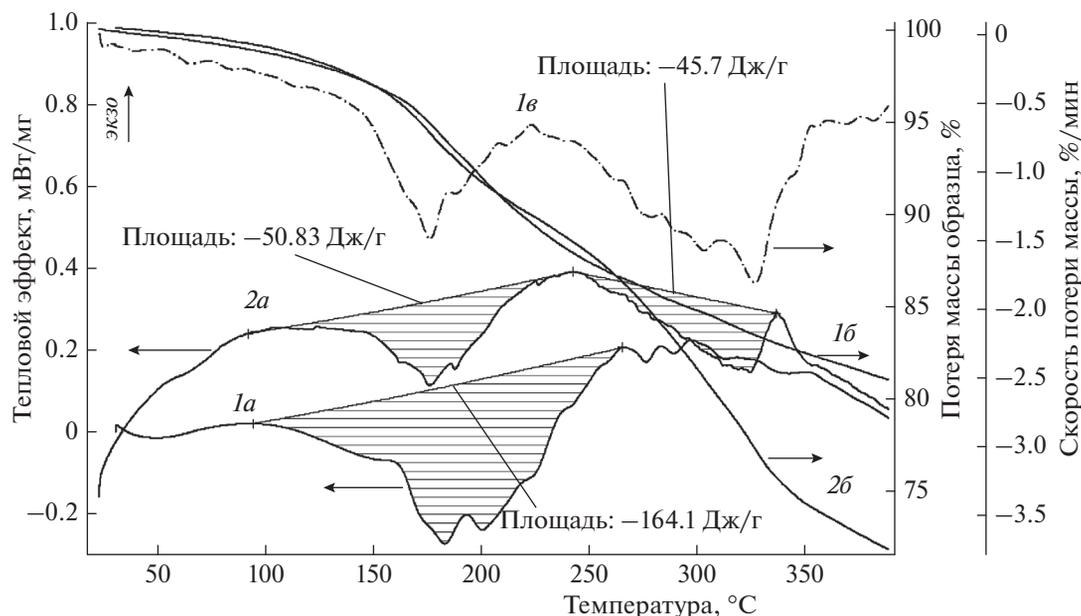


Рис. 7. Термогравиметрические измерения и тепловые эффекты образцов АФС и смеси АФС/20 мас. % анилина при сканировании температуры: *1a* – калориметрическая кривая АФС, *2a* – калориметрическая кривая смеси АФС/20 мас. % анилина, *1b* – термогравиметрическая кривая АФС, *2b* – термогравиметрическая кривая смеси АФС/20 мас. % анилина, *1v* – производная термогравиметрической кривой смеси АФС/20 мас. % анилина.

ский тепловой эффект в области 330–350°C, который может объясняться окислением анилина.

С учетом значительной гигроскопичности образцов АФС, термически обработанных при температуре до 300°C, было определено влагопоглоще-

ние смесевых композиций из атмосферы с 98%-ной влажностью в течение 48 ч в широком диапазоне концентраций анилина. Показано, что с увеличением концентрации анилина до 35 мас. % влагопоглощение образцов линейно уменьшается (рис. 8).

В заключение можно сделать вывод, что органические амины могут быть использованы для регулирования релаксационных свойств и водостойкости металлофосфата, а образующиеся термопластичные поликомплексы подвергнуты переработке с применением традиционных технологий переработки пластмасс.

Работа выполнена в рамках госзадания ФАНО России (тема 45.11, 0082-2014-0009, № АААА-А17-117040610309-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голышко-Вольфсон С.Л., Сычев М.М., Судакас Л.Г., Скобло Л.И. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий. Л.: Химия, 1968.
2. Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. М.: Химия, 1976.
3. Копейкин В.А., Клементьева В.С., Красный Б.Л. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих. М.: Металлургия, 1986.
4. Огнезащитный состав для металлоконструкций: Патент 2422489. РФ // Б.И. 2011. № 18.

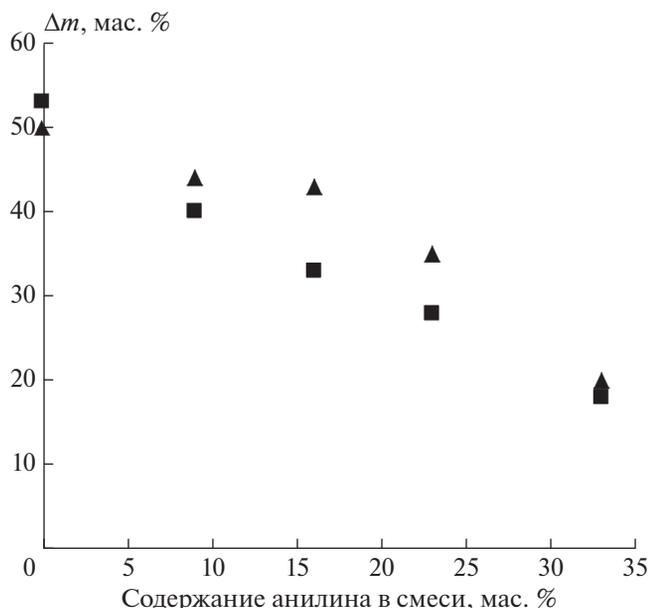


Рис. 8. Зависимость привеса двух серий образцов АФС и композиций с анилином за 48 ч при 98%-ной влажности атмосферы от содержания анилина в смеси.

5. *Афанасьев С.В., Махлай В.Н., Михайлин М.П., Коротков Р.В.* Способ получения огнезащитного состава: Патент 2277046. РФ // Б.И. 2006. № 15.
6. *Махлай В.Н., Афанасьев С.В., Рощенко О.С., Кузьмин И.В.* Холоднотвердеющая смесь для изготовления литейных форм и стержней: Патент 2354489. РФ // Б.И. 2009. № 13.
7. *Сычев М.М.* Неорганические клеи. Л.: Химия, 1986.
8. *Афанасьев С.В., Кузьмин И.В.* // Башк. хим. журн. 2012. Т. 119. № 5. С. 46.
9. *Шаулов А.Ю., Скачкова В.К., Саламатина О.Б. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2006. Т. 48. С. 397.
10. *Нечволодова Е.М., Сакович Р.А., Грачев А.В., Глаголев Н.Н., Мотякин М.В., Шаулов А.Ю., Берлин А.А.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 5. С. 82.
11. *Нечволодова Е.М., Грачев А.В., Сакович Р.А., Владимиров Л.В., Шашкин Д.П., Ткаченко Л.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 9. С. 66.
12. *Gross E.K.U., Kohn W.* // Adv. Quantum Chem. 1990. V. 21. P. 255.
13. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 1372.
14. *Furche F., Ahlrichs R., Hattig C. et al.* // Comput. Mol. Sci. 2014. V. 4. P. 91.
15. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
16. *Mentel L.M., Baerends E.J.* // J. Chem. Theory Comput. 2014. V. 10. № 1. P. 252.
17. *Jastrzebski M., Sitarz M., Rokita M., Bulat K.* // Spectrochim. Acta. A. 2011. V. 49. № 4. P. 722.
18. *Huminick D., Hawthorne F.C.* // Rev. Miner. Geochem. 2002. V. 48. № 1. P. 123.
19. *Беллами Л.* Инфракрасная спектроскопия сложных молекул. М: Мир, 1963.
20. *Luck W.A.P.* // A Comprehensive Treatise. V. 2. New York: Plenum, 1973. Ch. 4. P. 320.