
**ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

УДК 691.175.54.057:543.4:544.2

**ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ ПОЛИКОМПЛЕКСЫ
МЕТАЛЛОФОСФАТА И ПЕРВИЧНЫХ АМИНОВ**

© 2020 г. Е. М. Нечволодова¹, Р. А. Сакович¹, А. В. Грачев¹,
Л. А. Ткаченко¹, А. Ю. Шаулов^{1*}

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

*E-mail: ajushaulov@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.02.2019;
после доработки 15.05.2019;
принята в печать 20.05.2019

Исследованы реакции олигомерного алюмоборофосфата с гексаметилендиамином и пентиламином и свойства полученных продуктов, которые представляют собой поликомплессы с участием водородных связей, что подтверждается результатами квантовохимических расчетов. Изменения релаксационных свойств поликомплессов определены по температурам размягчения и текучести, измеренным методом термомеханического анализа. Показано, что модификация полифосфатов первичными аминами в “мягких” условиях приводит к повышению водостойкости полученных поликомплессов.

Ключевые слова: термопластичные поликомплессы, неорганические полиоксиды, алюмоборофосфат, гексаметилендиамин, пентиламин, водостойкость.

DOI: 10.31857/S0207401X20030115

ВВЕДЕНИЕ

Химически активные полиоксиды на основе металлофосфатов широко применяются для получения термостойких материалов. В абсолютном большинстве случаев для этого используются водные суспензии с дисперсными отвердителями и наполнителями [1, 2].

Вместе с тем металлофосфаты как олигомерные оксигидроксиды могут быть использованы в качестве неорганических термопластов для их дальнейшей поликонденсации и разработки новых материалов. Однако их получение связано с необходимостью регулирования процесса поликонденсации, молекулярной массы полимера и его устойчивости к воде.

Ранее была показана возможность эффективного регулирования глубины превращения гидроксидов бора за счет образования сильных донорно-акцепторных связей между гидроксильными группами и азотсодержащими соединениями п-фенилендиамина [3], имидазолом [4], а также алюмофосфата с анилином [5]. В настоящей работе рассмотрено влияние первичных органических аминов на свойства продуктов взаимодействия моно- и бифункционального первичных аминов с алюмофосфатом (АФС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 55%-ный водный раствор алюмоборофосфата (Al/P = 2) (Торговый дом ВЗХР, г. Воскресенск, Россия), гексаметилендиамин (ГМДА) марки “ч” (Acros, Бельгия), пентиламин с чистотой 98% (Acros, Бельгия). Термическую обработку образцов проводили при повышении температуры со скоростью 10°C/мин с последующей выдержкой при заданном значении. Термомеханический анализ проведен на приборе Netzsch–TMA 402/2/G (Netzsch, Германия), для термогравиметрического анализа использовали прибор Netzsch–DSC STA 449 F3 *Jupiter* (Netzsch, Германия). Скорость изменения температуры составляла в обоих случаях 10°C/мин. Влагопоглощение образцов определяли при $T = 20^\circ\text{C}$ в течение 48 ч при 98%-ной влажности атмосферы.

Квантовохимические расчеты выполнены с помощью суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М.В. Ломоносова методом теории функционала плотности DFT [6] с функционалом bh-lyp [7] при помощи квантовохимического пакета Turbomole [8]. Оптимизацию геометрии проводили в двойном-дзета базисе SVP [9], а для расчета энергий взаимодействия применяли абсолютные электронные энергии комплексов, рассчитанные в тройном-дзета базисе TZVP [10], при использовании которого ошибка вычисления энергии

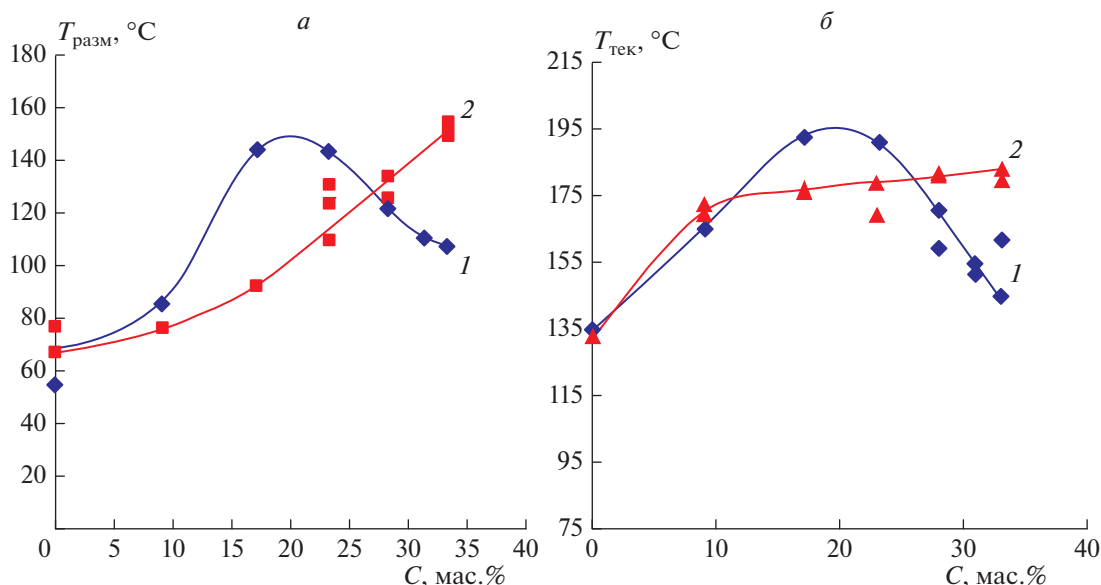
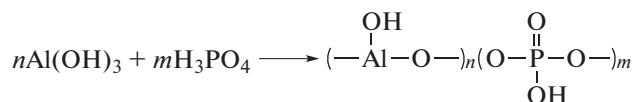


Рис. 1. Зависимости температуры размягчения (а) и текучести (б) поликомплексов от концентрации аминов: 1 – ГМДА, 2 – пентамин.

комплексобразования BSSE резко уменьшается и ею можно пренебречь [11]. Эффект растворителя в вычислениях не учитывался.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использованный в работе металлофосфат является олигомерным продуктом взаимодействия гидроксида алюминия и фосфорной кислоты при соотношении $\text{Al/P} = 1/2$, полученным в соответствии с уравнением



В качестве второго компонента реакционной смеси были использованы пентамин и гексаметилендиамин как моно- и бифункциональные соединения, содержащие аминогруппы, способные к взаимодействию с гидроксильными группами фосфата и образованию прочных водородных связей. По результатам квантовохимических вычислений определено, что для обоих аминов в качестве акцепторов электронов выступают —P—OH -группы, в то время как взаимодействие с Al—OH -группой значительно менее энергетически выгодно.

Очевидно, что при использовании монофункционального пентамина следует ожидать модификации цепи алюмофосфата (АФС) боковой группой, тогда как в случае гексаметилендиамина физические сшивки должны сопровождаться образованием пространственно-сшитого поликомплекса с частичным образованием циклов. Логично предположить, что образование таких ком-

плексов должно быть связано с изменением релаксационных свойств исходных соединений, а блокирование гидрофильных групп полигидроксида — с увеличением устойчивости к воде.

Изменение релаксационных свойств продуктов взаимодействия при различном содержании аминов определяли по температурам размягчения ($T_{\text{разм}}$) и текучести ($T_{\text{тек}}$) поликомплексов, измененным термомеханическим методом (рис. 1а, б). Полученные данные отражают различные закономерности взаимодействия аминов с АФС. Экстремальные зависимости $T_{\text{разм}}$ и $T_{\text{тек}}$ от $C_{\text{ГМДА}}$ демонстрируют значительное увеличение $T_{\text{разм}}$ и $T_{\text{тек}}$ при увеличении концентрации амина до 15–25 мас.% и последующее уменьшение этих температур. Последнее может означать пластификацию поликомплекса избыточным количеством амина, не вступившего во взаимодействие с гидроксильными группами АФС, что сопровождается уменьшением $T_{\text{разм}}$ и вязкости расплава и, как следствие, значения $T_{\text{тек}}$.

Иной характер зависимости наблюдается при использовании пентамина — монотонный рост значений $T_{\text{разм}}$ и $T_{\text{тек}}$ во всем интервале соотношений компонентов. Стехиометрическое соотношение мономерных звеньев и молекул аминов, соответствующее полной реакции образования поликомплексов между гидроксильными и аминогруппами, можно определить по уравнению

$$n_1/n_2 = m_1M_2/m_2M_1,$$

где n_1 и n_2 — число мономерных звеньев АФС и молекул амина, m_1 и m_2 — массы АФС и амина, M_1

и M_2 — молекулярные массы мономерного звена АФС (а. е. = 232) и ГМДА (а. е. = 104).

Рассчитанное значение массового соотношения АФС/ГМДА, соответствующее $n_1/n_2 = 1$, составляет 1/0.22 или 18% от общей массы компонентов, что с большой точностью совпадает с концентрацией амина в области экстремума на рис. 1а, кривая 1. Полученный результат означает, что для образования пространственной сетки необходимы две аминокислоты, и на каждую гидроксильную группу в области экстремума приходится одна аминокислота.

Блокирование гидроксильных групп алюмофосфата сопровождается увеличением его гидролитической устойчивости, растущей по мере увеличения содержания ГМДА и за пределами области экстремума. Это означает наличие, наряду с гидроксильными группами, других гидрофильных фрагментов, влияющих на устойчивость алюмофосфата к воде (рис. 2).

Интересно отметить характер концентрационной зависимости влагопоглощения для пентиламина, содержащего вдвое меньше аминокислот. Эффективность влияния его при концентрациях амина вплоть до значений, соответствующих экстремальной области, аналогична действию ГМДА. Отсюда следует, что для увеличения устойчивости к воде, определяемой гидроксильными группами, достаточно блокирования половины их количества (рис. 2). Изучена температурная зависимость $T_{\text{разм}}$ поликомплексов в интервале 50–180 °С, отражающая энергетический барьер перегруппировки гидратной оболочки цепочки алюмофосфата и образование водородных связей с амином (рис. 3).

Проведено компьютерное моделирование структур комплексов, полученных при расчете оптимальной геометрии основного электронного состояния мономерного звена олигомерного алюмофосфата (Al/2P) (рис. 4а), молекулы гексаметилендиамина (рис. 4б), молекулы пентиламина (рис. 4в), а также бимолекулярных комплексов АФС/ГМДА (рис. 4г) и АФС/пентиламин (рис. 4д). В таких комплексах атомы азота аминов связываются с атомами водорода гидроксильных групп фосфата водородными связями длиной 0.157–0.170 нм.

Для определения энергий водородных связей рассчитывали полную энергию всех пяти соединений в оптимальной геометрии и вычисляли суммарный выигрыш энергии комплексообразования как разность между энергией комплекса и составляющих его молекул. Для комплекса АФС/ГМДА выигрыш составил 29.8 ккал/моль, а для АФС/пентиламин — 16.2 ккал/моль. Таким образом, энергия одной водородной связи N...H—O равна 14.9–16.2 ккал/моль.

На рис. 5 представлена полученная при квантовохимических расчетах структура комплекса из

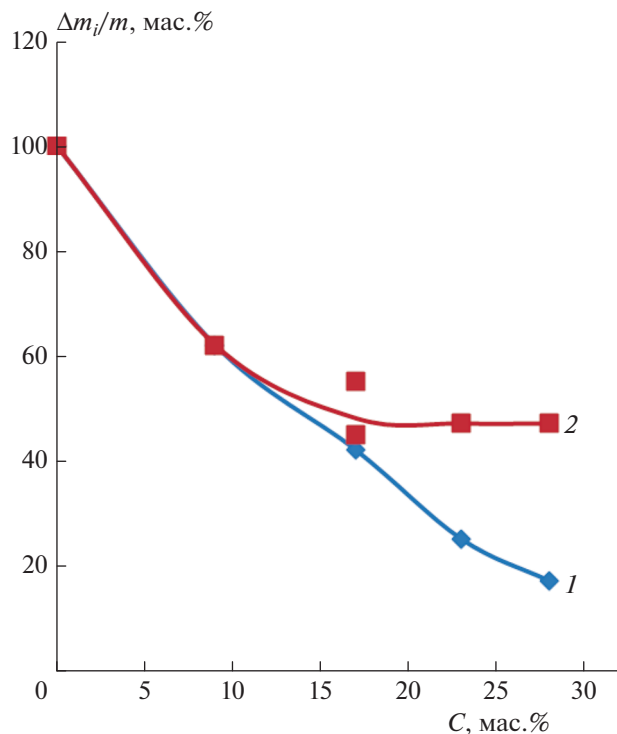


Рис. 2. Зависимость влагопоглощения поликомплексов АФС/амин от концентрации C амина при выдержке в атмосфере с 98%-ной влажностью (20 °С, 48 ч): 1 — ГМДА, 2 — пентиламин.

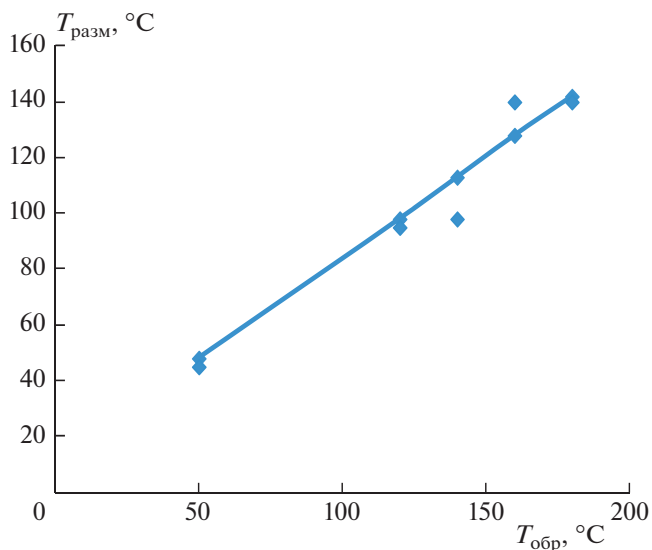


Рис. 3. Температуры размягчения поликомплексов АФС/ГМДА (80/20 мас. %), полученных в различных температурных условиях.

двух молекул АФС и молекулы ГМДА, отражающая процесс физической сшивки алюмофосфата, сопровождающийся увеличением температуры размягчения образовавшегося продукта. Учитыв-

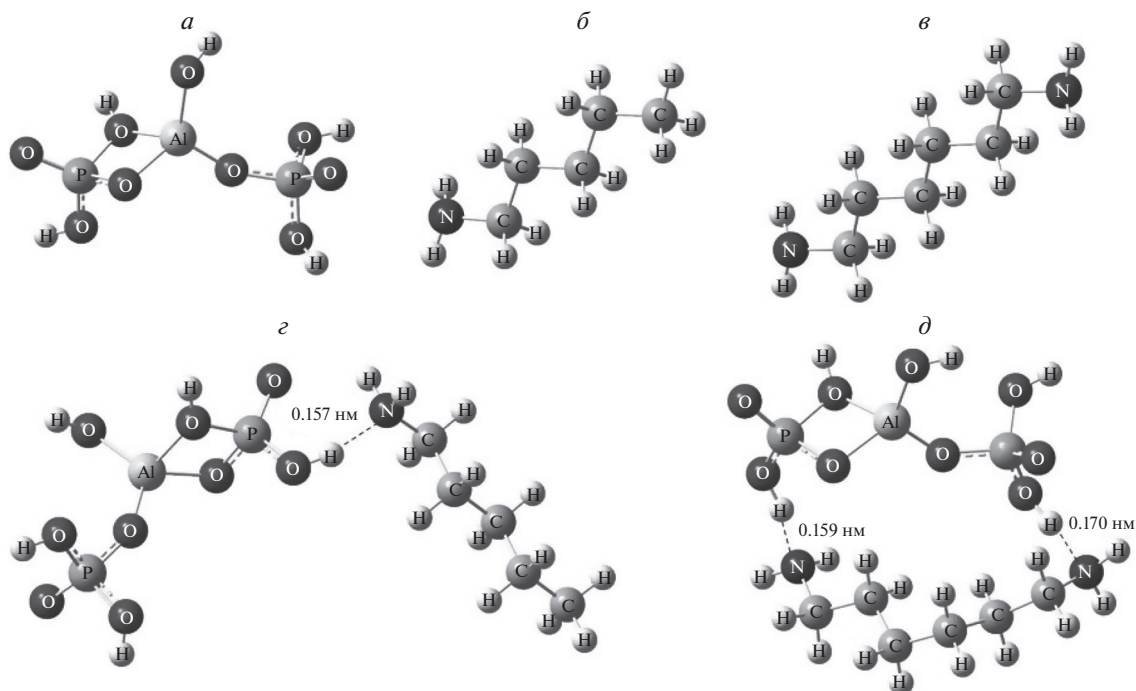


Рис. 4. Оптимальная структура основного состояния АФС (а), гексаметилендиамина (б), пентиламина (в), комплекса АФС/ГМДА (г), комплекса АФС/пентиламин (д).

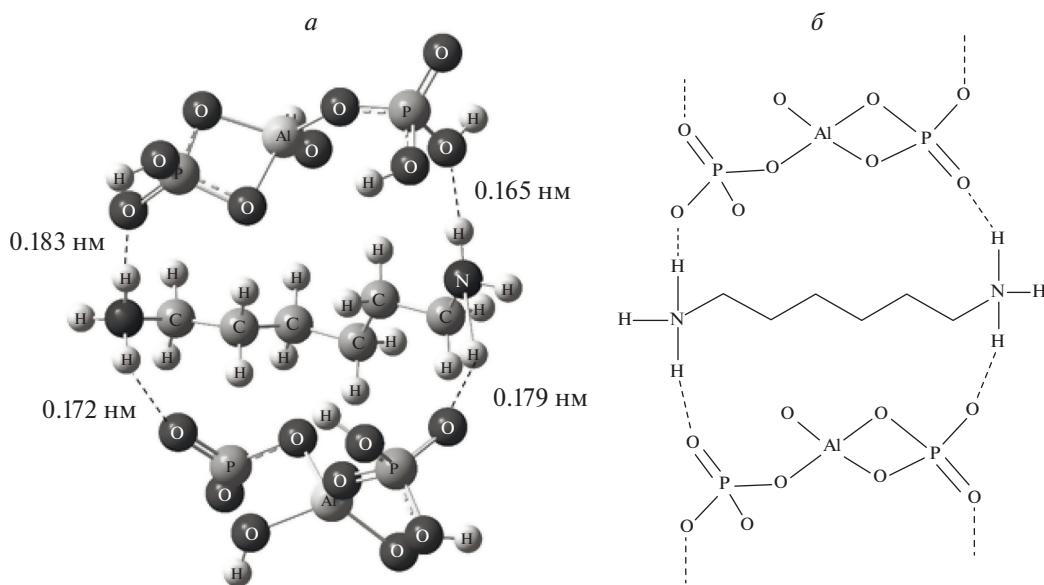


Рис. 5. а – Структура комплекса, состоящего из двух мономеров АФС и молекулы ГМДА; б – схематическое изображение.

Таблица 1. Термогравиметрические и calorиметрические данные АФС и поликомплекса АФС/ГМДА, подвергнутых термической обработке ($T = 160^\circ\text{C}$, 30 мин)

Состав	I 50–270 °C		II 270–340 °C		III 350–420 °C		IV 600–700 °C	
	$-\Delta m$, мас. %	$-Q$, Дж/г	$-\Delta m$, мас. %	$-Q$, Дж/г	$-\Delta m$, мас. %	$-Q$, Дж/г	$-\Delta m$, мас. %	$+Q$, Дж/г
АФС	10.2	79.3	4.2	—	2.3	—	5.3 (420–700 °C)	—
АФС/20% ГМДА	5.0	19.1	6.5	43	5.0	22.8	12.5	53.7

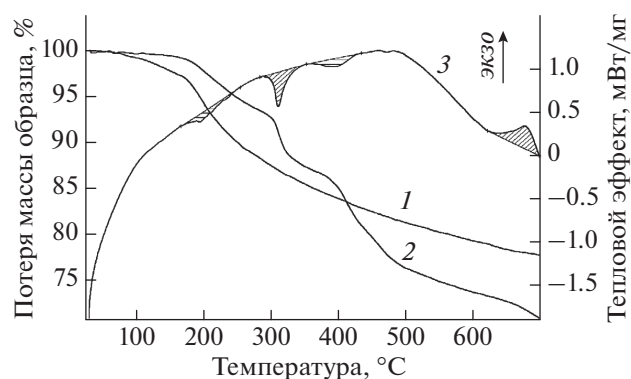


Рис. 6. Термогравиметрические и калориметрические данные для АФС и поликомплекса АФС/20 мас.% ГМДА: 1 – потери массы АФС, 2 – потери массы поликомплекса, 3 – тепловые эффекты, сопровождающие нагревание поликомплекса.

вая, что поликомплексы могут проявлять термопластичные свойства, представлялось важным определить их термическую стабильность. Проведенные калориметрические и термогравиметрические измерения и сравнение с аналогичными измерениями исходного алюмофосфата позволяют выделить на основе статистических данных четыре температурные области термических превращений (рис. 6, табл. 1):

I – 50–250°C – потеря воды,

II – 270–340°C – деструкция ГМДА, образование сопряженных структур,

III – 350–420°C – циклизация и карбонизация продуктов деструкции,

IV – 600–700°C – окисление карбонизованных продуктов деструкции.

В качестве примера приведены термогравиметрические и калориметрические данные АФС и поликомплекса АФС/20 мас.% ГМДА, полученных при $T = 160^\circ\text{C}$, 30 мин (рис. 6). Суммарная потеря массы образцов АФС и АФС/20 мас.% ГМДА, подвергнутых термической обработке при 160°C , 30 мин, при измерении в интервале $T = 20\text{--}700^\circ\text{C}$ составляет 22 и 29% соответственно.

Ожидаемая суммарная потеря массы поликомплекса в случае полного удаления ГМДА согласно представленному составу составляет 23%, что заметно меньше измеренного значения 29%. О неполном удалении ГМДА в процессе нагревания свидетельствует также наличие коксового остатка. Возможным объяснением этого результата может служить высокая эффективность аминов в процессе удаления воды из алюмофосфата при $T > 400^\circ\text{C}$.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и образования России (тема 45.11.0082-2014-0009, № АААА-А17-117040610309-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голынкин-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. 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.
4. 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.
5. Шаулов А.Ю., Нечволодова Е.М., Сакович Р.А., Владимиров Л.В., Грачев А.В., Ткаченко Л.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 66.
6. Gross E.K.U., Kohn W. // Adv. Quantum Chem. 1990. V. 21. P. 255.
7. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 1372.
8. Furche F., Ahlrichs R., Hattig C. et al. // Comput. Mol. Sci. 2014. V. 4. P. 91.
9. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
10. Mentel L.M., Baerends E.J. // J. Chem. Theory Comput. 2014. V. 10. № 1. P. 252.
11. Jastrzebski M., Sitarz M., Rokita M., Bulat K. // Spectrochim. Acta A. 2011. V. 49. № 4. P. 722.