

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:546.185:547.422

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕТАЛЛОФOSФАТОВ ПЕНТАЭРИТРИТОМ

© 2020 г. А. Ю. Шаулов^{а,*}, Р. А. Сакович^а, Е. М. Нечволодова^а, А. В. Грачев^а,
Е. В. Стегно^а, В. М. Лалаян^а, Л. А. Ткаченко^а

^а Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

*e-mail: ajushaulov@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.04.2020 г.

После доработки 06.05.2020 г.

Принята к публикации 20.05.2020 г.

Рассмотрены композиции алюмоборо- и алюмохромофосфата с четырехатомным спиртом пентаэритритом – компонентом, образующим с фосфатными группами водородные и химические связи. Обнаружена экстремальная зависимость температуры размягчения от концентрации пентаэритрита, сопровождающаяся симбатным изменением влагуостойчивости. Измерены тепло-, термостойкость, кислородный индекс отвержденных композиций и прочность на изгиб композитов, армированных базальтовой тканью. Рассчитана энергия межмолекулярных связей мономерных звеньев фосфатов с пентаэритритом и проведено компьютерное моделирование конформации комплексов. Установлена большая химическая активность алюмохромофосфата по сравнению с алюмоборофосфатом.

DOI: 10.31857/S2308113920050125

Полиметаллофосфаты в качестве продуктов поликонденсации олигомерных металлофосфатов относятся к разряду неорганических полиоксидов – полимеров, нашедших применение в различных отраслях промышленности, в частности при создании широко используемых высокотемпературных материалов [1–5].

Вместе с тем, олигомеры металлофосфатов, являясь водорастворимыми химически активными соединениями, могут служить для получения в “мягких” условиях “низкоплавких” термопластов с температурой размягчения и текучести, близкой к органическим полимерам.

Низкие значения температуры позволяют осуществлять модификацию полиоксидов органическими соединениями и формировать новый тип композитов через расплавы смесей неорганических и органических полимеров с применением традиционных технологий переработки пластмасс.

Отличительной особенностью неорганических полиоксидов можно назвать негорючесть и отсутствие вредных продуктов термической деструкции, а модификация органическими соединениями позволяет регулировать их релаксационные свойства и гидролитическую устойчивость [6–9].

Негорючие и гидролитически устойчивые высокомолекулярные соединения на основе олиго-

мерных металлофосфатов традиционно получают при температуре выше 250°C поликонденсацией с использованием гетерогенных водных дисперсий, содержащих химически активные оксиды металлов.

Настоящая работа связана с исследованием возможности регулирования свойств полимеров применением соединений, образующих прочные водородные связи с фосфатами, содержащими активные гидроксильные группы в более “мягких” условиях. В качестве модифицирующих реагентов олигомерных полиоксидов наряду с аминами [10, 11] рассмотрена возможность использования таких водорастворимых органических соединений как спирты. Определены условия, при которых реализуется каждый из этих механизмов, изучены свойства полученных продуктов. Представленные композиции могут также выступать в качестве связующих армированных композитов, гомогенных составов, обеспечивающих эффективную пропитку волокнистых наполнителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 55%-ный водный раствор алюмоборофосфата (АБФС) в соотношении компонентов $P : Al : B = 1.5 : 0.5 : 0.03$ (ООО “Торговый Дом ВЗХР” – Воскресенский завод

химических реагентов; Россия), 75%-ный водный раствор алюмохромофосфата (АХФС) в соотношении компонентов $P : Al : Cr = 1.0 : 0.17 : 0.1$. Модификатором металлофосфатов различной химической структуры служил четырехатомный спирт – пентаэритрит технический (ПЭР), способный к образованию химических и донорно-акцепторных связей с ОН-группами фосфата (ГОСТ 9286-8012). В качестве армирующего наполнителя применяли базальтовую ткань БТ-100 (ГОСТ-СТО 59987361-009-2008).

Точность проведенных измерений составляла $\pm 8-10\%$.

Термическую обработку образцов осуществляли при подъеме температуры со скоростью 10 град/мин с последующей выдержкой при заданном значении 160 и 180°C. Термомеханический анализ выполняли на приборе “Netzsch–ТМА 402/2/G” (“Netzsch”, Германия), для термогравиметрического анализа использовали прибор “Netzsch-DSK Jupiter STA 449 F3” (“Netzsch”, Германия). Скорость изменения температуры составляла в обоих случаях 10 град/мин. Влапоглощение образцов определяли при 20°C в течение 48 ч при 98%-ной влажности атмосферы.

Механические испытания на изгиб армированных композитов вели по утку по трехточечной схеме на разрывной машине “LRX Plus” (“Lloyd Instruments”, Великобритания). Кислородный индекс измеряли по ГОСТ 12.1.044-89. Спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре “Vertex-70” (“Bruker”, Германия) с разрешением 4 см^{-1} с горизонтальной приставкой “GladiATR” (“Pike Technologies”, США): элемент внутреннего отражения – алмаз, $n = 2.4$ при однократном отражении и угле падения излучения 45°. Регистрацию и обработку спектров проводили с помощью пакета программ Opus 7.0 (“Bruker”, Германия). Квантово-химические расчеты выполняли с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М.В. Ломоносова методом теории функционала плотности DFT [12] с функционалом bh-lyp [13] при помощи квантово-химического пакета Turbomole [14]. Оптимизацию геометрии осуществляли в двойном дзета-базисе SVP [15], а для расчета значений энергии взаимодействия использовали абсолютную электронную энергию комплексов, рассчитанную в тройном дзета-базисе TZVP [16], при использовании которого ошибка вычисления энергии комплексообразования BSSE резко уменьшается, и ею можно пренебречь [17]. Эффект растворителя в вычислениях не учитывали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве металлофосфатов были выбраны олигомеры алюмохромофосфата и алюмохромо-

фосфата, модификация которых проведена тетрафункциональным спиртом пентаэритритом.

Параметрами, отражающими релаксационные свойства полученных продуктов, являлись температура размягчения – температура потери механической устойчивости “низкоплавкой” фракции $T_{\text{разм}}$ и температура текучести $T_{\text{тек}}$ расплавов смесей. Рассмотрены термостойкость и влагопоглощение полимеров, а также горючесть и механические свойства армированных композитов.

Учитывая возможность двух различных механизмов изменения релаксационных свойств в результате физического и химического взаимодействия фосфатных групп с гидроксильными группами спиртов, были определены условия их реализации.

Логично предположить, что донорно-акцепторные взаимодействия между компонентами происходят при более низких значениях температуры, а при повышении температуры возможно их химическое взаимодействие.

Свойства полученных комплексов и сравнительная химическая активность фосфатов установлена по термомеханическим характеристикам продуктов взаимодействия алюмохромо- и алюмохромофосфата с заданной концентрацией пентаэритрита (180°C, 0.5 ч) фосфат : ПЭР = 1.0 : 0.1. Показано, что $T_{\text{разм}}$ отвержденных образцов АБФС и АХФС составляет 113 и 152°C, а продуктов их взаимодействия с ПЭР 136 и более 300°C соответственно. Отсюда можно заключить, что АХФС более химически активен (рис. 1).

Сделанный вывод подтверждается анализом продуктов термической обработки металлофосфатов АБФС и АХФС (180°C, 30 мин) методом ИК-фурье-спектроскопии. В спектрах прослеживается характерная для фосфатной группы широкая интенсивная полоса в области $1350-800 \text{ см}^{-1}$ со слабо выраженными максимумами при 1180, 1050 и 860 см^{-1} и полушириной полосы $\sim 350 \text{ см}^{-1}$ [18, 19].

После термической обработки смесей фосфатов с ПЭР (10–40 мас. %) на фоне широкой огибающей появляется ряд дополнительных максимумов, относящихся к продуктам взаимодействия компонентов: 1185, 1135, 1035 и 965 см^{-1} . Положение этих максимумов в спектрах смесевых композиций отличается на $5-10 \text{ см}^{-1}$, а интенсивность новых полос в спектрах АХФС–ПЭР на 10–15% выше, чем в спектрах АБФС–ПЭР и закономерно возрастает с увеличением концентрации ПЭР.

Вывод о более высокой активности АХФС подтверждается также эндотермическим тепловым эффектом в процессе поликонденсации, более чем вдвое превышающим тепловой эффект поликонденсации АБФС (табл. 1).

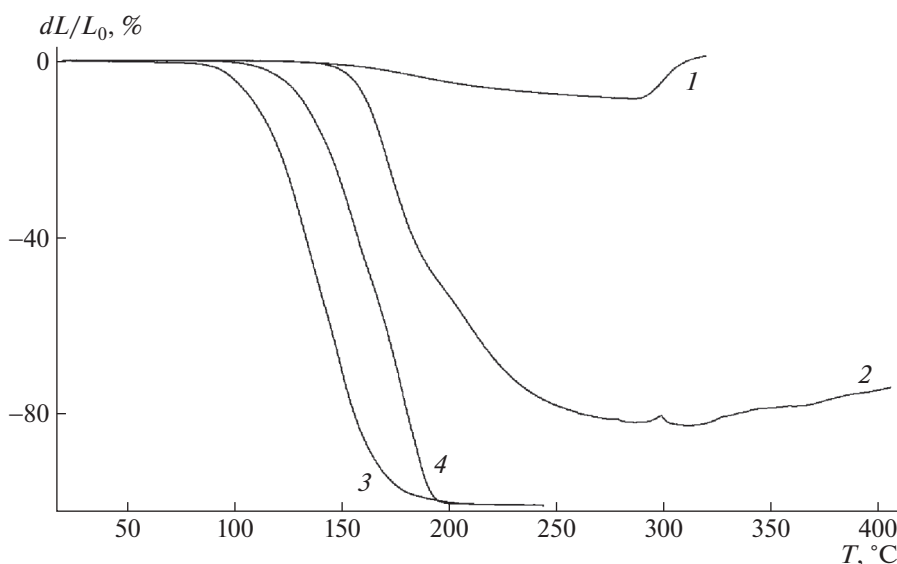


Рис. 1. ТМА полифосфатов и их комплексов с пентаэритритом: 1 – АХФС, 2 – АХФС–10% ПЭР, 3 – АБФС, 4 – АБФС–10% ПЭР; $T = 180^\circ\text{C}$, 0,5 ч.

Изучение концентрационной зависимости термомеханических свойств композиций АБФС–ПЭР (180°C) и АХФС–ПЭР (160°C) в широком диапазоне соотношений обнаружило нелинейную зависимость с максимумами (более высокая температура обработки АБФС–ПЭР выбрана на основании вывода о меньшей активности АБФС) (рис. 2).

Обнаруженная экстремальная зависимость подобна наблюдавшейся ранее для поликомплексов АБФС–гексаметилендиамин [20].

Следует обратить внимание, что дальнейшее увеличение содержания ПЭР сопровождается уменьшением $T_{\text{разм}}$ поликомплексов, что может быть связано с пластификацией поликомплексов избыточным содержанием пентаэритрита. Показано, что изменение $T_{\text{тек}}$ обеих композиций симбатно изменению $T_{\text{разм}}$.

Исходя из полученных значений $T_{\text{разм}}$ и $T_{\text{тек}}$ можно предположить, что в АХФС–ПЭР при 160°C прослеживается образование поликом-

плексов с участием водородных связей, а при более высокой температуре происходит химическая реакция, приводящая к образованию пространственно сшитого полимера, сопровождающаяся существенным возрастанием $T_{\text{разм}}$ (рис. 3).

Другим важным параметром, отражающим влияние пентаэритрита на свойства полиметаллофосфатов, является влагопоглощение поликомплексов.

На рис. 4 приведены зависимости влагопоглощения от концентрации ПЭР для обеих смесей, полученных при 180°C . Виден различный характер зависимостей и практически полное отсутствие влагопоглощения для композиции АХФС при концентрации пентаэритрита 15–17 мас. %, что дополнительно свидетельствует о более высокой химической активности хромофосфата.

С помощью квантово-химических расчетов определена структура мономера алюмохромфосфата. Показано, что атом хрома вступает во взаимодействие с атомом кислорода цепи, связывающим атомы фосфора и алюминия –P–O–Al.

Таблица 1. Термогравиметрические и калориметрические данные исходных компонентов АБФС, АХФС и их смесей с 20 мас. % ПЭР ($T = 180^\circ\text{C}$, 30 мин)

Компоненты	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$-\Delta m, \%$ (при $T = 315^\circ\text{C}$)	$-Q, \text{дж/г}$	Интервал $T, ^\circ\text{C}$	$+Q, \text{дж/г}$	Интервал $T, ^\circ\text{C}$
АБФС	115.6	11.4	28.2	160–250	–	–
АХФС	160.8	10.4	65.8	150–270	–	–
ПЭР	207.9	95.0	206.0	210–325	–	–
АБФС–20% ПЭР	185.1	13.8	40.5	185–265	40.5	280–415
АХФС–20% ПЭР	215.8	7.0	71.0	125–250	102.9	280–415

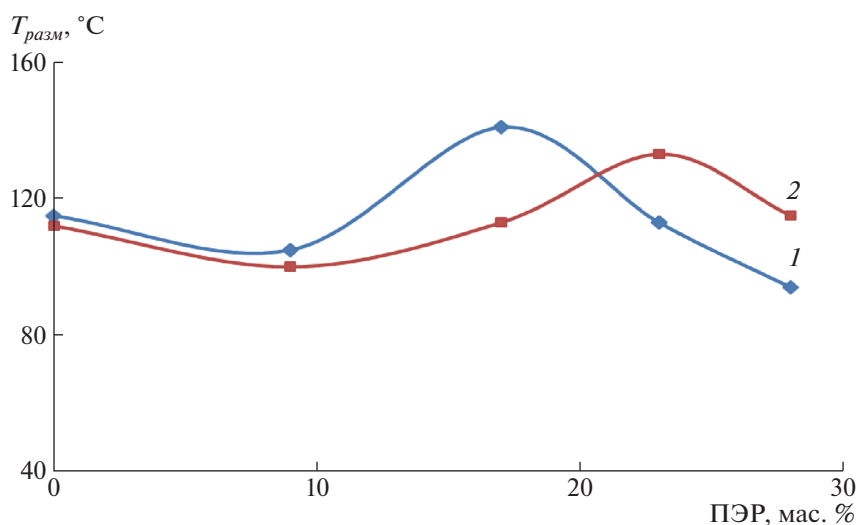


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения поликомплексов АБФС–ПЭР (1) и АХФС–ПЭР (2) от концентрации ПЭР.

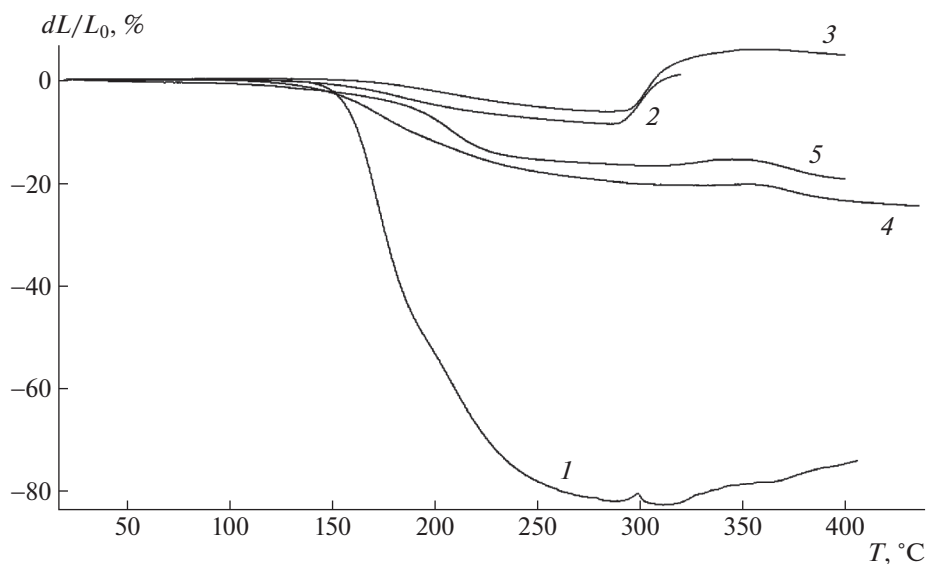


Рис. 3. ТМА поликомплексов АХФС–ПЭР, полученных при концентрации ПЭР 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 40 мас. % (5).

Рассчитаны значения энергии межмолекулярных взаимодействий мономерных звеньев АБФС и АХФС с пентаэритритом (наличие в цепи бора не учитывается ввиду его низкого содержания).

Показано, что между мономерным звеном АБФС и ПЭР образуется две водородные связи с суммарной энергией 30 ккал/моль: $-P-OH...O(H)-C-$ длиной 0.187 и 0.159 нм с энергией 10 и 20 ккал/моль соответственно (более высокое значение энергии второй связи обусловлено координацией атома кислорода фосфата с атомами фосфора и алюминия). Для сравнения, средняя энергия связи АФС– H_2O составляет 15.2 ккал/моль.

Наряду с этим, АХФС образует с пентаэритритом три водородные связи с общей энергией $\Delta E = 41.9$ ккал/моль.

В связи с возможностью использования полученных полифосфатов в качестве связующих армированных композитов выполнены измерения их термостойкости – температуры начала потери массы образца, а также тепловых эффектов процессов, протекающих при термическом воздействии.

Полученные данные термогравиметрических и калориметрических измерений исходных компонентов и продуктов их взаимодействия после

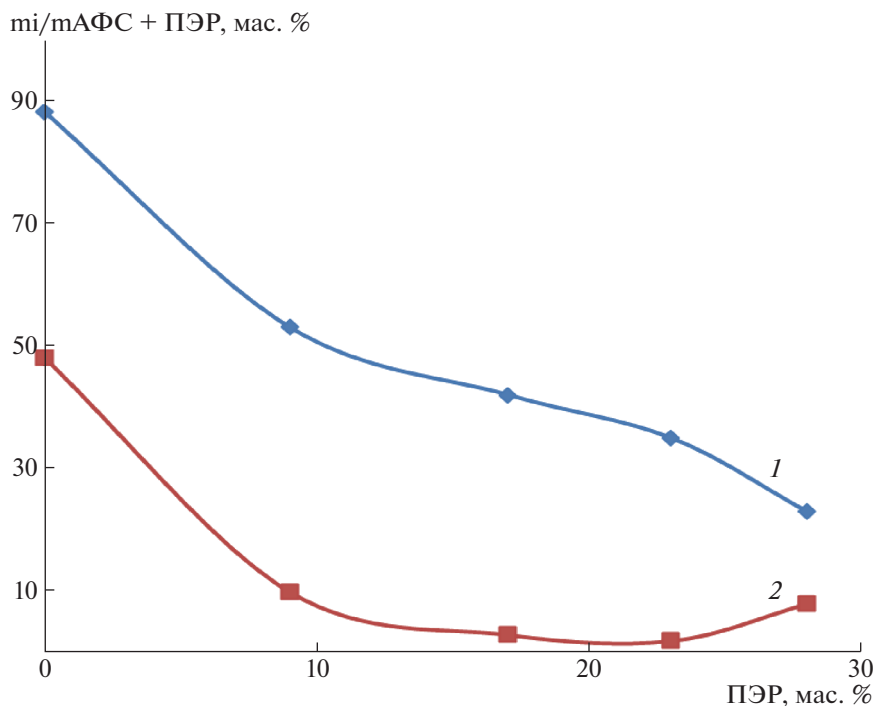


Рис. 4. Зависимость влагопоглощения поликомплексов АБФС–ПЭР (1) и АХФС–ПЭР (2) от концентрации ПЭР при выдержке в атмосфере с 98%-ной влажностью; $T = 20^{\circ}\text{C}$, 48 ч.

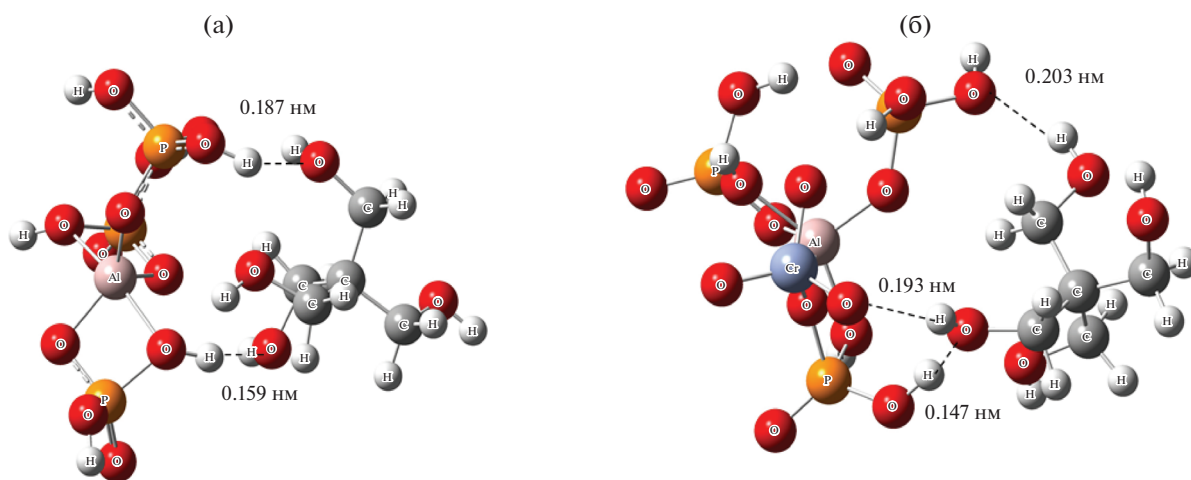


Рис. 5. Конформация бимолекулярных комплексов АБФС (а) и АХФС (б) с ПЭР в вакууме.

обработки при 180°C в течение 30 мин (см. табл. 1) позволили сделать следующие выводы:

- эндотермические эффекты при термической обработке до 270°C для АХФС (65.8 ккал/моль) и АБФС (28.2 ккал/моль) различаются в 2.3 раза;
- теплостойкость сшитой структуры АХФС–ПЭР (160.8°C) превышает теплостойкость поликомплекса АБФС–ПЭР (115.6°C) на 45.2°C ;
- термостойкость, определенная как потеря массы при обработке до 315°C сшитой структуры

АХФС–ПЭР (7.0%), больше термостойкости поликомплекса АБФС–ПЭР (13.8%) в ~ 2 раза;

- экзотермический эффект, связанный с окислением непрореагировавшего пентаэритрита в смеси АХФС–ПЭР (102.9 ккал/моль), в 2.5 раза больше, чем в поликомплексе АБФС–ПЭР (40.5 ккал/моль).

На основе модифицированных полифосфатов и базальтовой ткани получены армированные композиты и измерена их прочность на изгиб при

Таблица 2. Механические свойства композитов, армированных базальтовой тканью

Состав связующего	Прочность на изгиб, МПа	Модуль Юнга, ГПа	Деформация, %	Плотность, г/см ³	Содержание наполнителя, мас. %
АБФС–20% ПЭР	139 ± 20	25.2	0.8	1.9	68.0
АХФС–20% ПЭР	138 ± 30	18.9	0.9	1.9	63.5

следующих условиях: четыре слоя ткани, температура прессования образцов 180°C, время прессования 30 мин (табл. 2).

Таким образом, определены кислородные индексы композитов АФС–20% ПЭР и АХФС–20% ПЭР, показано отсутствие воспламенения в чистом кислороде.

Работа выполнена по Госзаданию Министерства науки и образования России (тема 45.11.ГЗ № 0082-2019-0008. АААА-А-20-120030590042-8. Дата регистрации 05/03/2020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ван Везер* // Фосфор и его соединения. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962.
2. *Продан Е.А., Продан Л.И., Еременко Н.Ф.* // Триполифосфаты и их применение. Минск: Наука и техника, 1969.
3. *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.
4. *Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л.* Материалы на основе металлофосфатов. М.: Химия, 1976.
5. *Копейкин В.А., Клементьева В.С., Красный Б.Л.* Огнеупорные растворы на фосфатных связующих. М.: Металлургия, 1986.
6. *Shaulov A.Yu., Berlin A.A.* // Additives in Polymers. Analysis and Applications / Ed. by A.A. Berlin, S.Z. Rogovina, G.E. Zaikov. Boca Raton: CRC, 2015. P. 364. Hard ISBN 978177188128.
7. *Ray N., Sherliker F.* Pat. 3,732,181 USA. 1973.
8. *Urman K., Otaigbe J.U.* // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1462.
9. *Шаулов А.Ю., Владимиров Л.В., Грачев А.В., Лалаян В.М., Нечволодова Е.М., Сакович Р.А., Скачкова В.К., Стегно Е.В., Ткаченко Л.А., Патлажан С.А., Берлин А.А.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 75.
10. *Nechvolodova E.M., Sakovich R.A., Grachev A.V., Vladimirov L.V., Shashkin D.P., Tkachenko L.A., Shaulov A.Yu., Berlin A.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. № 5. P. 839.
11. *Nechvolodova E.M., Sakovich R.A., Grachev A.V., Glagolev N.N., Motyakin M.V., Shaulov A.Yu., Berlin A.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. № 3. P. 499.
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., Klopper W., Sierka M., Weigend F.* // Comput. Mol. Sci. 2014. V. 4. P. 91.
15. *Schafer A., Horn H., Ahlrichs R.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 2571.
16. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
17. *Meniel L.M., Baerends E.J.* // J. Chem. Theory Comput. 2014. V. 10. № 1. P. 252.
18. *Bellamy L.J.* Infrared Spectra of Complex Molecules. New York: Wiley, 1958.
19. *Justrzebski W., Sitar Z.M., Rokita M., Bulat K.* // Spectrochim. Acta. A. 2011. V. 79. P. 722.
20. *Nechvolodova E.M., Sakovich R.A., Grachev A.V., Tkachenko L.A., Shaulov A.Yu.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. № 2. P. 318.