

УДК 546–3; 546.03

УЛЬТРАНИЗКОПЛАВКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПОЛИФОСФАТА АММОНИЯ

© 2024 г. Шаулов А. Ю., Грачев А. В., Авраменко Н. В., Бычков В. Ю.,
Любимов А. В., Берлин А. А.

*Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН
Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4
e-mail: ajushaulov@yandex.ru.*

Поступила в редакцию 17.05.2023

После доработки 15.04.2024

Принята к публикации 16.04.2024

При взаимодействии низкомолекулярного полифосфата аммония с полиэтиленполиамином получены термопластичные полимеры, содержащие фракции с температурами стеклования $T_{\text{стекл.}} \geq -95^\circ\text{C}$. Измерены их термо- и теплостойкость, влагоустойчивость при влажности 40–50%. Предложены структура и химическая схема образования продуктов взаимодействия.

Ключевые слова: полифосфат аммония, полиэтилен-полиамин, термопластичные полимеры, низкотемпературные полифосфаты, температура стеклования.

DOI: 10.31857/S0132665124020111, **EDN:** QXLQIW

ВВЕДЕНИЕ

Полифосфаты аммония обладают линейным либо слабо разветвленным строением и относятся к широкому классу полимеров фосфорной кислоты, включающему металлофосфаты, широко используемые в качестве высокотемпературных материалов и служащих основой «фосфатной керамики» [1–5].

Такие полимеры обладают негорючестью, отсутствием вредных продуктов термической деструкции и представляют интерес не только с точки зрения использования в качестве связующих композиционных материалов, но и как термопластичной компоненты смесей с органическими полимерами [6–9].

Получение продуктов взаимодействия полифосфата аммония с фосфорной кислотой, обладающих отрицательными температурами стеклования [10], стимулировало поиск новых композиций с целью синтеза низкоплавких гибридных полимеров на основе неорганического и органического олигомеров. Такие продукты могли бы способствовать растворению в матрице органического полимера полифосфата аммония, как антипирена, и могут найти применение в качестве пластификаторов полифосфатов, как жесткоцепных полимеров.

Объектами исследования служили продукты взаимодействия олигомеров полифосфата аммония со степенью полимеризации $n = 2–10$ (ПФА) и полиэтиленполиамин с $n = 2–6$ (ПЭПА), содержащего атомы азота, способные к сильным донорно-акцепторным взаимодействиям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

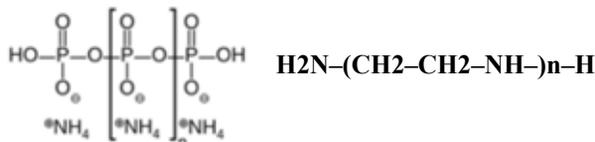
В качестве исходных соединений использованы низкомолекулярный полифосфат аммония МАКРОПАК АРР 3, полиэтиленполиамин (содержание азота не менее 30%) («Росхим», Россия). Термическую обработку образцов проводили при подъеме температуры со скоростью 10°/мин в термошкафу с внутренней вентиляцией и последующей выдержкой при заданной температуре в течение 1 ч. Термомеханический анализ проведен на приборе Netzsch-TMA 402/2/G (Netzsch, Германия) при нагрузке 500 mN. Для термогравиметрического анализа использован Netzsch-DSK Jupiter STA 449 F3 (Netzsch, Германия). Скорость изменения температуры составляла в обоих случаях 10°/мин. Тепловые эффекты при низких температурах определены на ДСК фирмы Mettler (Швейцария) при скорости нагрева 10°/мин, масса навески составляла 10–20 мг, при измерениях использованы одноразовые чашки из оксида алюминия объемом 40 микролитров. Влапоглощение образцов определяли при $T = 20^\circ\text{C}$ в течение 30 дней при влажности воздуха 40–50%. Химический состав продуктов термической деструкции проведен на термовесах SETSYS Evolution (SETARAM). Масс-спектрометрический анализ выполнен на приборе OmniStar (Pfeiffer) при нагреве образца со скоростью 10°/мин в интервале от 30 до 700°С в потоке смеси 5% O_2 –He (20 мл/мин). Спектральный анализ проведен на спектрофотометре Carry 50 Varian. Для механических испытаний использована разрывная машина LRX plus Lloyd Instruments (Великобритания).

Таблица 1. Спектрофотометрические данные водных растворов

Состав	Максимум длин волн поглощения, нм
ПФА	267.0
ПЭПА	281.9
Фосфорная кислота	228.9 274.0
ПФА / ПЭПА	288.8
Фосфорная кислота / ПЭПА	285.0

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор объектов исследования определялся пространственной структурой полифосфата аммония (степень кристалличности 78%, $T_{\text{пл}} = 177^\circ\text{C}$) как линейного олигомера с концевыми гидроксильными группами, модификация которого не требует разрыва межмолекулярных химических связей. Другой составляющей композиции являлся полиэтиленполиамин — смесь короткоцепных иминов с числом мономерных звеньев $n = 2-6$ и концевыми аминогруппами. Оба компонента растворимы в воде и образуют гомогенные растворы.



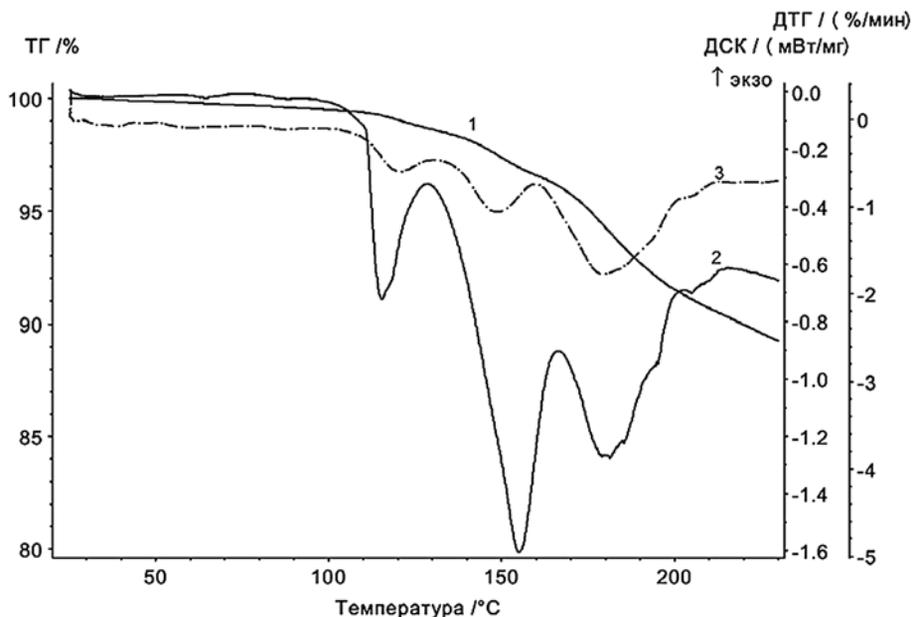


Рис. 1. Потеря массы (1) и тепловые эффекты (2) при нагреве полифосфата аммония (пунктиром представлена производная потери массы).

Проведен термический анализ исходных соединений, определивший диапазон температур, при которых отсутствуют термические превращения компонентов смесей, $T \leq 110^\circ\text{C}$, а наблюдаемые изменения могут быть объяснены лишь их взаимодействием. Показано, что при более высоких температурах наблюдаются эндотермические процессы с существенно различающимися температурными максимумами (рис. 1).

Масс-спектрометрический анализ продуктов деструкции ПФА в диапазоне температур до 110°C показал их практическое отсутствие, в то время как при более высоких температурах основными газообразными продуктами являлись вода и аммиак (рис. 2). Это позволяет предположить, что первый эндотермический пик связан с конденсацией гидроксильных групп, а последующий — с образованием боковых ОН-групп с выделением аммиака.

Продукты взаимодействия ПФА и ПЭПА получали смешением водных растворов при соотношении ПФА / ПЭПА = 1 / 0.1–1.4 мас. с последующей термической обработкой. Отмечено, что при смешении наблюдается выделение газообразного аммиака, чего не происходит при раздельном смешении ПФА с амином и водой.

Продукты взаимодействия ПФА и ПЭПА, полученные при $T = 106^\circ\text{C}$ в условиях отсутствия термических превращений компонентов, являлись смолообразными гетерогенными смесями, а при $T = 150^\circ\text{C}$, когда наблюдается химическая активность полифосфата аммония, получены твердые образцы, прозрачные в видимом свете.

Наличие химически активных гидроксильных групп ПФА, взаимодействие которых между собой определено при термомеханическом анализе ПФА, обработанного при 150°C в течение 1 ч. Обнаружено существенное увеличение

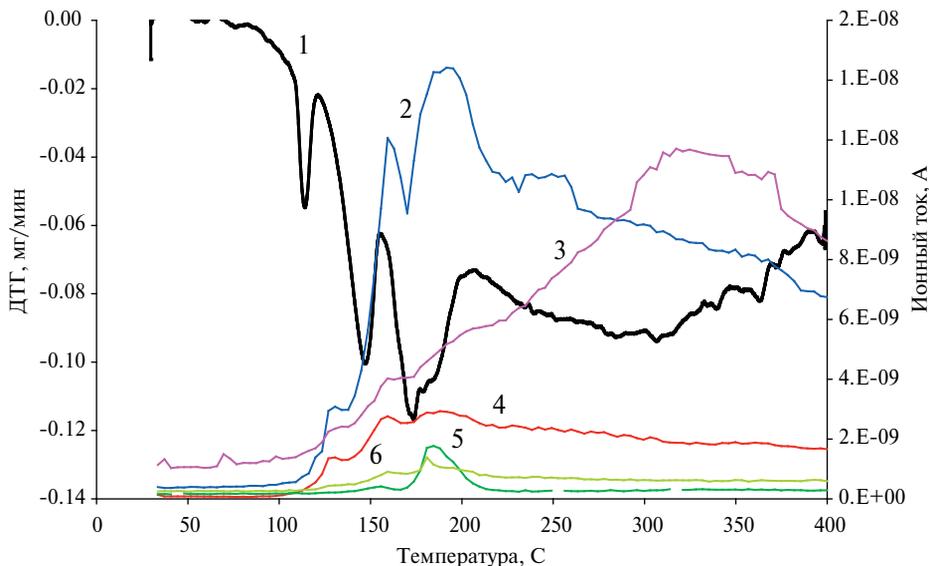


Рис. 2. Дифференциальная кривая падения массы ПФА (1) и интенсивность тока при значениях массы ионов, соответствующих: NH_3 (2), H_2O (3), NO (4), CO_2 (5), CO (6).

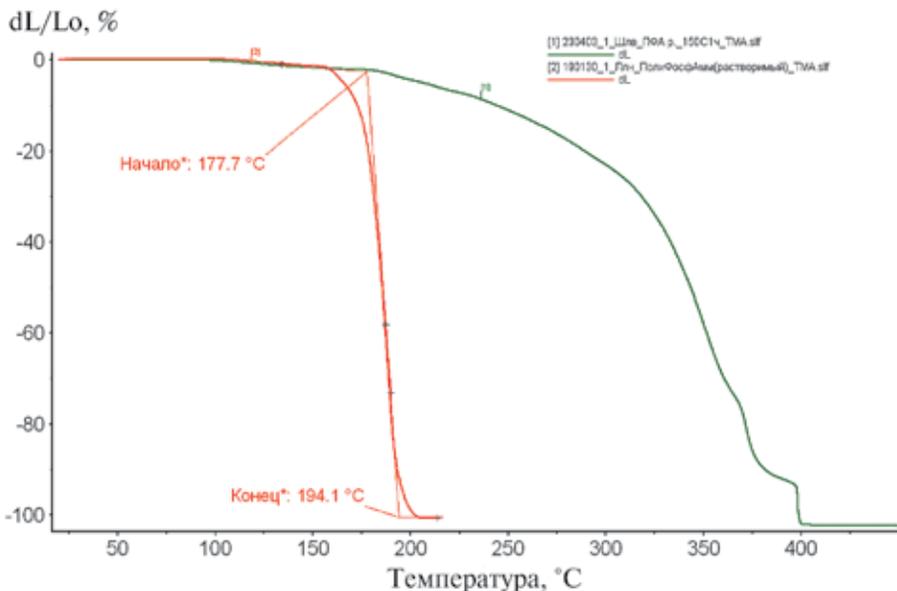


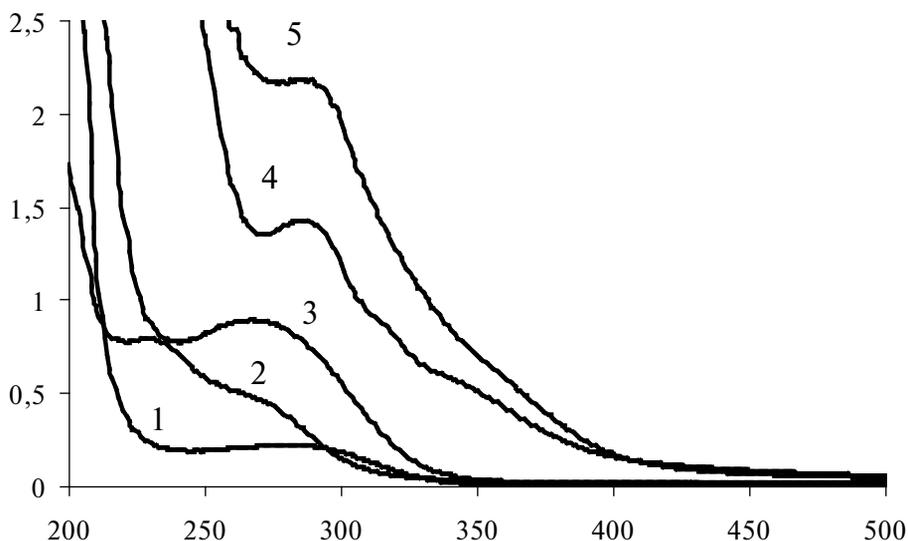
Рис. 3. Термомеханические кривые, полученные до и после термообработки ПФА при 150°C , 1 ч.

температуры размягчения (T_p) и температуры текучести расплава ($T_{\text{текуч}}$), а также значения $T_p - T_{\text{текуч}}$, коррелирующего с шириной молекулярно-массового распределения полимера (рис. 3).

Исходя из наличия у ПФА гидроксильных групп сделано предположение, что при $T = 106^\circ\text{C}$ должно наблюдаться комплексообразование гидроксильных и аминогрупп, а при $T = 150^\circ\text{C}$ — поликонденсация олигомера ПФА.

Таблица 2. Температуры стеклования композиций ПФА/ПЭПА = 1/0.2 мас.

Температура синтеза, °С	Температура стеклования, °С
106	-95
150	-15

**Рис. 4.** Спектры поглощения водных растворов ПФА, ПЭПА, фосфорной кислоты и их смесей. ПЭПА (1), фосфорная кислота (2), ПФА (3), фосфорная кислота / ПЭПА (4), ПФА / ПЭПА (5).

Спектрофотометрическими измерениями поглощения водных растворов ПФА и ПФА/ПЭПА в области видимого света было показано смещение максимума поглощения в длинноволновую область на 21.8 нм (рис. 4, табл. 2), объясняемое образованием комплексов фосфатных и аминогрупп, энергия взаимодействия которых может достигать для различных аминов 13.6–26.1 ккал/моль [11].

С целью подтверждения природы образовавшихся комплексов проведено сравнение максимумов поглощения растворов ПФА / ПЭПА и фосфорная кислота / ПЭПА, показавшее практическое совпадение величин, что можно рассматривать как одинаковую природу образующихся комплексов.

Изучение влияния концентрации ПЭПА на свойства продуктов взаимодействия проведено при рассмотрении зависимости термомеханических свойств, полученных при 150°C, в условиях, когда наблюдаются оба процесса — комплексообразования и поликонденсации.

Показано, что с увеличением содержания ПЭПА температуры размягчения ($T_{\text{разм}}$) образовавшихся продуктов смещаются в область низких температур (рис. 5).

Кроме того, в полученных образцах обнаружены фракции с низкими температурами стеклования (рис. 6, а, б), значения которых определяются температурой синтеза (табл. 2).

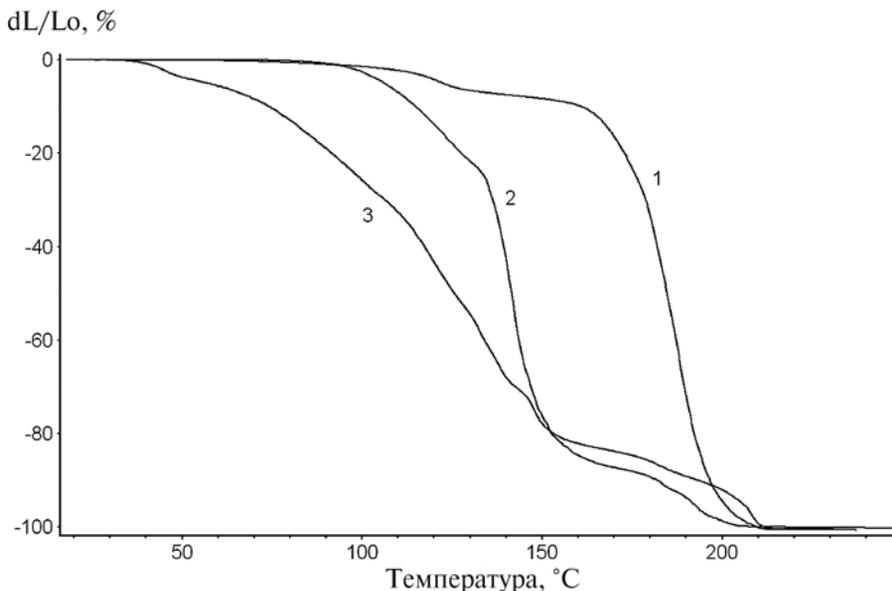


Рис. 5. Термомеханические свойства ПФА (1) и продуктов реакции смесей ПФА / ПЭПА = 1/0.1 мас. (2) и ПФА / ПЭПА = 1/0.2 мас. (3) (150°C, 1 ч).

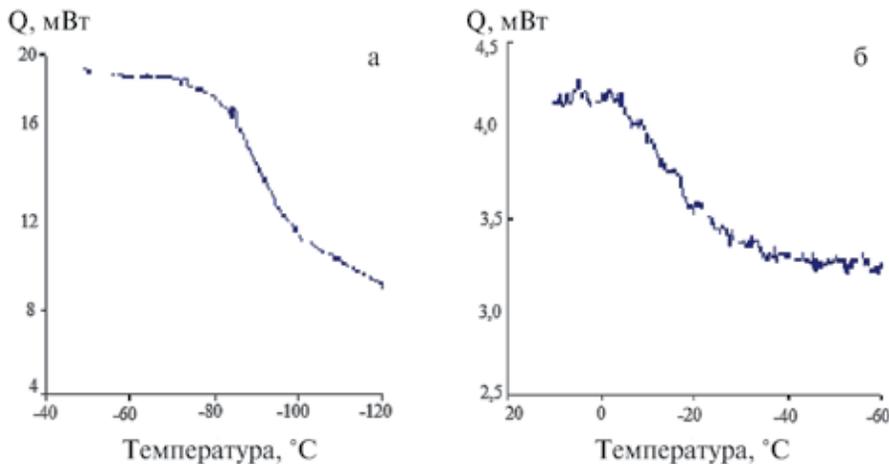


Рис. 6. ДСК — кривые низкотемпературных фракций продуктов взаимодействия композиций ПФА / ПЭПА = 1/0.2 мас. (106°C, 1 ч) (а) и ПФА / ПЭПА = 1/0.2 мас. (150°C, 1 ч) (б).

Следует отметить, что образование комплексов ингибирует процесс поликонденсации, что было ранее отмечено на примере композиций борной кислоты с *n*-фенилендиамином [12] и имидазолом [13].

Условия синтеза оказывают влияние не только на температуру стеклования аморфной фазы, но и на температуру размягчения и текучести высокотемпературной фракции (рис. 7).

Наблюдаемые $T_{\text{стекл.}}$ аморфной фазы продуктов взаимодействия при «мягкой» тепловой обработке, в условиях, когда отсутствуют химические превращения

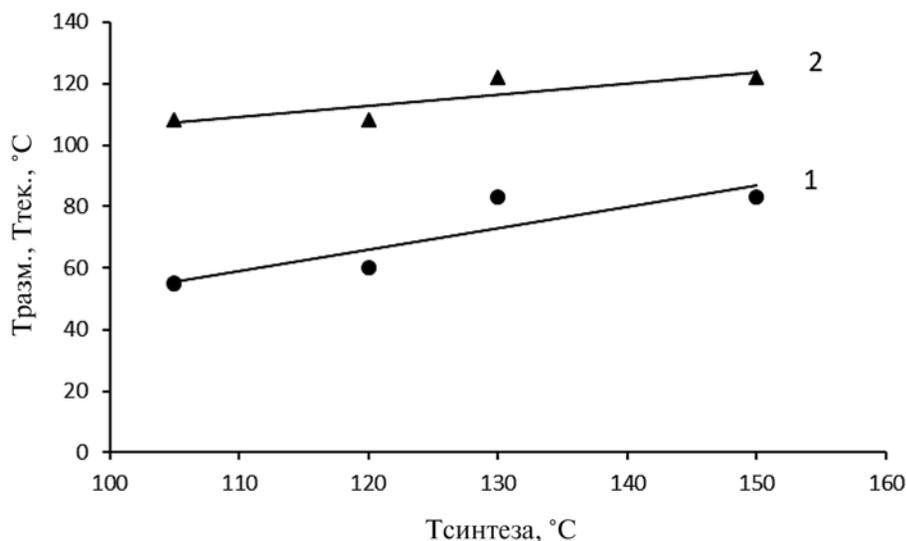


Рис. 7. Температурная зависимость Тразм (1) и Ттекуч (2) композиции ПФА / ПЭПА = 1/0.3 мас.

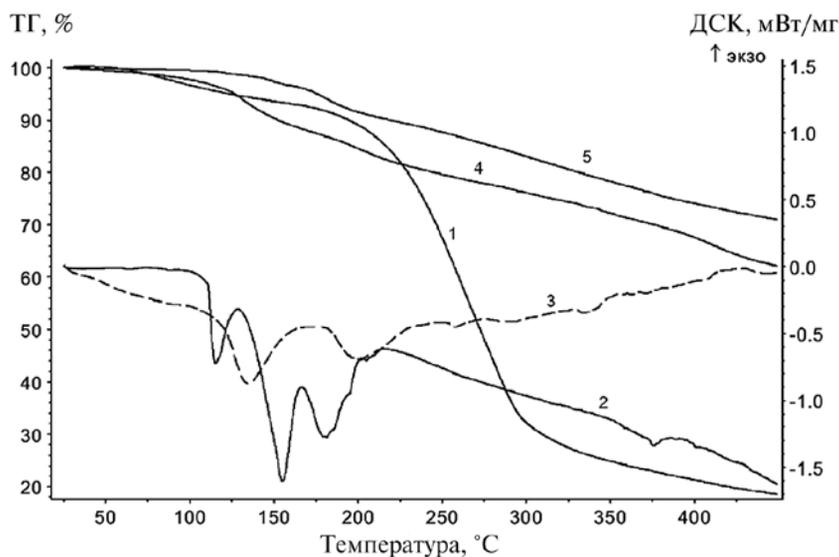


Рис. 8. Потеря массы ПФА, ПЭПА и смеси ПФА / ПЭПА. ДСК ПЭПА (1), ДСК ПФА (2), ДСК ПФА / ПЭПА = 1/0.3 мас. (150°С, 1 ч) (3), ПФА / ПЭПА = 1/0.3 мас. (150°С, 1 ч) (4), ПФА (5).

компонентов, являются наименьшими, тогда как T_p и $T_{текуч.}$ образцов, полученных при более высоких температурах, растут.

Увеличение T_p и $T_{текуч.}$ является следствием взаимодействия фосфатных групп между собою, как концевых, так и боковых групп, образующихся при выделении аммиака в момент смешения водных растворов компонентов. Молярное соотношение ПФА / ПЭПА при содержании 20 мас.% равно 1/1.

На примере композиции ПФА / ПЭПА = 1/0.3 мас.% (150°С, 1 ч) показано, что в процессе синтеза меняется структура фосфата, что следует из исчезновения

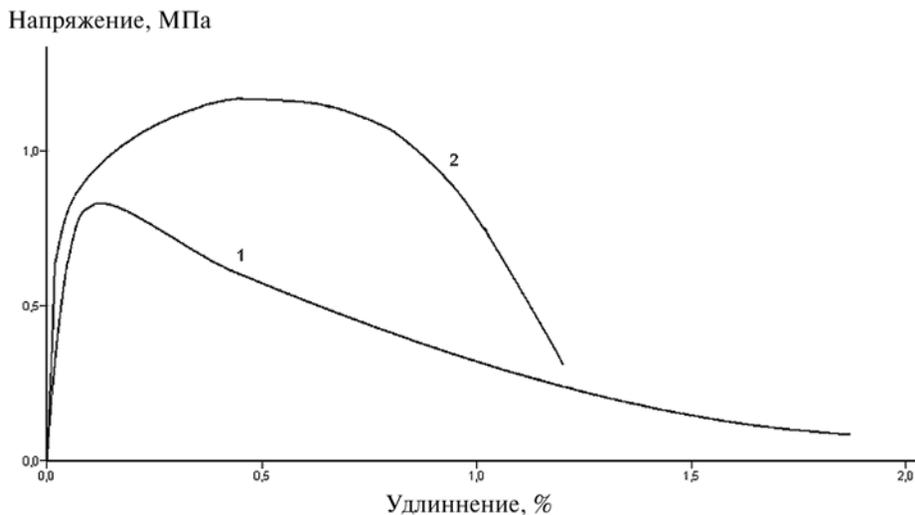


Рис. 9. Диаграмма растяжения композиции ПФА/0.3 мас. ПЭПА (120°C, 1 ч) при различных скоростях деформирования: 1—1 мм/мин, 2—10 мм/мин.

Таблица 3. Упругие характеристики при растяжении композиции ПФА / ПЭПА = 1/0.3 мас.% (120°C, 1 ч)

Скорость деформирования, мм/мин	Максимальное напряжение, МПа	Модуль упругости, МПа	Относительное удлинение при максимальном напряжении, %
1	0.8	30	12
10	1.2	100	50

одного из эндотермических пиков, вероятнее всего, связанных с образованием гидроксильных групп. При этом общая теплота эндотермической реакции падает с -408.0 Дж/г для ПФА до -139.3 Дж/г для продукта взаимодействия смеси ПФА / ПЭПА = 1/0.3 мас. (150°C, 1 ч) (рис. 8).

Проведены механические испытания на растяжение образцов композиции ПФА/ ПЭПА = 1/0.3 (120°C, 1 ч) ($T_{\text{разм}} = 62.5^\circ\text{C}$) при скорости растяжения 1 и 10 мм/мин (рис. 9, табл. 3).

Возможность практического использования полученных соединений делает необходимым определение продуктов их термической деструкции. Проведенный анализ, показал, что основными соединениями, выделяющимися при $T < 500^\circ\text{C}$, являются аммиак и вода. В продуктах деструкции наблюдаются также CO, CO₂, NO, общее содержание которых составляет менее 3% мас.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных можно заключить, что при взаимодействии полифосфата аммония с полиэтиленполиамином наблюдается образование термопластичных поликомплексов разветвленной структуры с низкими температурами стеклования и размягчения.

Химическая схема наблюдаемых превращений может объясняться несколькими процессами [14–15]: образованием $-P-OH$ -групп ПФА с выделением аммиака при взаимодействии с водой и термическом воздействии, поликонденсацией ПФА по фосфатным группам, сопровождающейся увеличением молекулярной массы полимеров, образованием поликомплексов ПФА / ПЭПА, деполимеризацией ПФА в присутствии протонов молекул воды [16, 17].

Предполагаемая структура полученных соединений — слабозветвленные поликомплексы полифосфата аммония и полиэтиленполиамина различной молекулярной массы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по госзаданию ФИЦ ХФ РАН (регистрационный номер НИОКТР 122040400099-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Продан Е. А., Продан Л. И., Ермоленко Н. Ф.* Триполифосфаты и их применение // Минск. Наука и техника. 1969. С. 5–49.
2. *Кубасова Л. В.* Полифосфорные кислоты и их аммонийные соли // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 1. С. 3–23.
3. *Ненахов С. А., Пименова В. П.* Физикохимия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония: Обзор литературы // Пожаровзрывобезопасность. 2010. Т. 19. № 8. С. 11–57.
4. *Копейкин В. А., Петрова А. П., Рашкован И. Л.* Материалы на основе металлофосфатов // М.: Химия, 1976. С. 200.
5. *Судакас Л. Г.* Фосфатные вяжущие системы // СПб.: РИА «Квинтет», 2008. С. 260.
6. *Urman K., Otaigbe J. U.* New phosphate glass/polymer hybrids. Current status and future prospects // Prog. Polym. Sci. 2007. Т. 32. С. 1462–1498.
7. *Шаулов А. Ю., Владимиров Л. В., Грачев А. В., Лалаян В. М., Нечволодова Е. М., Сакович Р. А., Стегно Е. В., Ткаченко Л. А., Патлажан С. А., Берлин А. А.* Неорганические и гибридные полимеры и композиты // Химическая физика. Т. 39. № 1. 2020. С. 75–82.
8. *Стегно Е. В., Лалаян В. М., Грачев А. В., Владимиров Л. В., Нелюб В. А., Шаулов А. Ю., Берлин А. А.* Свойства гибридных смесей полиоксида бора и сополимера этилена с винилацетатом // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. № 5. С. 2.
9. *Shaulov A., Addiego F., Federic C. E., Stegno E., Grachev A., Patlazhan S.* Heat-resistant polymer composites based on ethylene tetrafluoroethylene mixed with inorganic polyoxides // Materials. 2021. Т. 14. № 4. С. 1–15.
10. *Шаулов А. Ю., Владимиров Л. В., Авраменко Н. В., Грачев А. В., Парфенова А. М.* Низкотемпературная фосфатная композиция // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. № 10. С. 2103–2107.
11. *Сакович Р. А., Шаулов А. Ю., Нечволодова Е. М., Ткаченко Л. А.* Энергия внутримолекулярных взаимодействий и структура поликомплексов металлофосфатов с молекулами воды и азотсодержащими соединениями // Химическая физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 78–83.

12. Нечволодова Е. М., Сакович Р. А., Грачев А. В., Глаголев Н. Н., Мотякин М. В., Шаулов А. Ю., Берлин А. А. Поликомплексы продуктов поликонденсации борной кислоты и п-фенилендиаминa // Химическая физика. 2017. Т. 36. № 5. С. 82–86.
13. Нечволодова Е. М., Сакович Р. А., Шаулов А. Ю., Грачев А. В., Владимиров Л. В., Ткаченко Л. А., Шашкин Д. П., Берлин А. А. Гибридные комплексные полимеры гидроксида бора и имидазола // Химическая физика. 2017. Т. 36. № 9. С. 66–73.
14. Xia W., Wulan Z., Hongyan Z., Dan L., Hongjing T., Xiude H., Qian W., Chunling X., Xiaoyu C., Wenjing L. The Dynamic CO₂ Adsorption of Polyethylene Polyamine-loaded MCM-41 before and after Methoxypolyethylene Glycol codispersion // RSC Adv. 2019. Т. 9. С. 27050–27059.
15. Yan L., Leijie Q., Yifan L., Junjie Q., Maotao W., Xinyue L., Shasha L. Recent Advances in Halogen-Free Flame Retardants for Polyolefin Cable Sheath Materials // Polymers 2022. Т. 14. № 14. С. 2876–2894.
16. Jager H., Heyns A. M. Kinetics of Acid-catalyzed Hydrolysis of a Polyphosphate in Water // J. Phys. Chem. A. 1998. № 102. P. 2838–2841.
17. Rulliere C., Perenes L., Senocq D., Dodi A., Marchesseau S. Heat Treatment Effect on Polyphosphate Chain Length in Aqueous and Calcium Solutions // Food Chem. 2012. № 134. P. 712–716.