

УДК 546-3; 546.03

НИЗКОПЛАВКИЕ ГИБРИДНЫЕ ТЕРМОПЛАСТЫ ПОЛИФОСФАТА АММОНИЯ

© 2024 г. Е. В. Стегно¹, В. Ю. Бычков¹, Н. А. Абрамова², А. В. Грачев¹,
В. М. Лалаян¹, А. Ю. Шаулов^{1*}, А. А. Берлин¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, Россия

²АО “ГосМКБ “Радуга” им. А.Я. Березняка, Дубна, Россия

*E-mail: ajushaulov@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.06.2023;

после доработки 12.07.2023;

принята в печать 20.07.2023

При взаимодействии высокомолекулярного полифосфата аммония с полиэтиленполиамином получены термопластичные полимеры с $T_{\text{стекл}} = 46.3\text{--}50.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{разм}} = 43\text{--}92\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{текуч}} = 85\text{--}152\text{ }^{\circ}\text{C}$. Измерены термо-, теплостойкость, влагоустойчивость, степень кристалличности в зависимости от концентрации полиэтиленполиамиона. Измерена прочность на изгиб связующих и армированных композитов. Предложена химическая схема образования поликомплекса и рассмотрена его структура.

Ключевые слова: полифосфат аммония, полиэтиленполиамин, низкоплавкие термопластичные поликомплексы, температура стеклования, температура текучести, термическая деструкция, наноразмерные кристаллиты, армированные композиты.

DOI: 10.31857/S0207401X24050099

1. ВВЕДЕНИЕ

Низкоплавкие неорганические полимеры и их сополимеры с органическими и элементарно-органическими соединениями относятся к многокомпонентным полимерам с химическими и донорно-акцепторными связями, имеющие аморфную и кристаллическую структуры [1–6]. Такие полимеры обладают термомеханическими свойствами, близкими к полиуглеводородам и в силу низких температур переработки позволяют рассматривать их, аналогично органическим полимерам, в качестве блочных полимеров, связующих, а также в качестве компонентов гибридных полимер-полимерных смесей [7–10].

Обращаясь к термину “низкоплавкие неорганические стекла”, следует отметить, что диапазон температур стеклования в соответствии с определением имеет тенденцию к изменению: от 600 °C для силикатных стекол [11] до 300–100 °C для многокомпонентных полиоксидов с преимущественным содержанием одного из следующих элементов: P, B, Sn, Pb, F, Bi, V [12–18]. Полученные в последнее время смолообразные олигомерные фосфаты с отрицательными температурами

стеклования как продукты взаимодействия полифосфатов аммония (ПФА) разной степени полимеризации с фосфорной кислотой и полиэтиленполиамином позволяют значительно расширить возможные границы релаксационных переходов неорганических соединений [19].

В качестве объекта исследования рассмотрены поликомплексы полиэтиленполиамиона с солью полифосфорной кислоты линейной структуры с большей степенью полимеризации [20, 21]. Особый интерес вызывает возможность получения из этих полимеров жесткоцепных фосфатов с повышенной деформационной способностью.

В работе рассмотрены продукты взаимодействия полиэтиленполиамиона с полифосфатом аммония (степень полимеризации – 30, $T_{\text{пл}} = 395.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, степень кристалличности – 78%).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

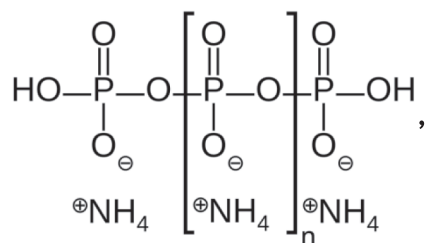
В работе использованы полифосфат аммония KYLIN APP 505, полиэтиленполиамин (ПЭПА) с общей массой азота не менее 30 мас.% (Росхим, Россия) и стеклоткань конструкционная Т-11(92) (“Промтехизоляция”, Россия). Термическую об-

работку образцов проводили при подъеме температуры со скоростью 10 °С/мин в термошкафу с внутренней вентиляцией с последующей выдержкой при заданной температуре. Термомеханический анализ проведен на приборе TMA 402/2/G производства компании Netzsch (Germany) при нагрузке 500 мН. Для термогравиметрического анализа использован термоанализатор STA 449 F3 Jupiter Netzsch (Germany). Скорость изменения температуры на обоих приборах составляла 10°С/мин. Влагопоглощение образцов определяли при $T = 20$ °С в течение более 30 дней при влажности 40–50%. Химический состав продуктов термической деструкции соединений проведен на термовесах SETSYS Evolution производства компании SETARAM (France). Масс-спектрометрический анализ выполнен на приборе OmniStar (Pfeiffer, Germany) при нагреве образца со скоростью 10 °С/мин в интервале температур от 30 до 700 °С в потоке смеси 5% O_2 –He (20 мл/мин). При механических испытаниях использована разрывная машина LRX plus производства компании Lloyd Instruments (Great Britain). Горючесть композитов определена по кислородному индексу.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью определения степени полимеризации ПФА методом ИК-спектроскопии измерены частоты деформационных колебаний $\equiv P-O-N$ -групп ($\delta = 1657 \text{ см}^{-1}$), концентрация которых составляла 5–7 мольн.% и которые, исходя из относительно низкой интенсивности наблюдаемой линии, следует отнести к концевым ОН-группам. По величине концентрации концевых $P-OH$ -групп, равной в среднем 6 мольн.%, рассчитано число мономерных звеньев, составившее около 30 единиц [19].

Исследованные композиции получали путем смешения водных растворов ПЭПА:



с порошкообразным полифосфатом аммония, нерастворимым в воде.

Смешение сопровождалось активным выделением аммиака, частичным растворением ПФА и интенсивным волокнообразованием при вытяжке. Выделение аммиака определяло образование боковых $\equiv P-OH$ -групп, способных к участию в процессах комплексообразования и поликонденсации.

Смесевые композиции подвергали термической обработке при $T = 106-150$ °С в условиях, при которых отсутствует деструкция компонентов смесей, определенных по зависимостям потерь массы образцов при термической обработке исходных реагентов и продукта их взаимодействия (рис. 1, табл. 1). После термической обработки общая потеря массы композиций составляла (3.5 ± 1) мас. %.

Полученные образцы во всем диапазоне массовых соотношений ПФА/ПЭПА 1/(0.2–0.9) в видимом свете прозрачны, гидролитически устойчивы в атмосфере при влажности 40–50%, в воде подвержены набуханию.

Определены термомеханические свойства продуктов взаимодействия композиций ПФА/ПЭПА в массовом соотношении 1 : 0.3, полученных при разных температурах, и проведено сравнение их со свойствами исходного ПФА (рис. 2). Очевидно, что релаксационные процессы в исходном ПФА и продуктах взаимодействия существенно различаются и сопровождаются значительным уменьшением температуры размягчения. Откуда следует, что при отсутствии химических изменений исходных реагентов ПЭПА играет роль пласти-

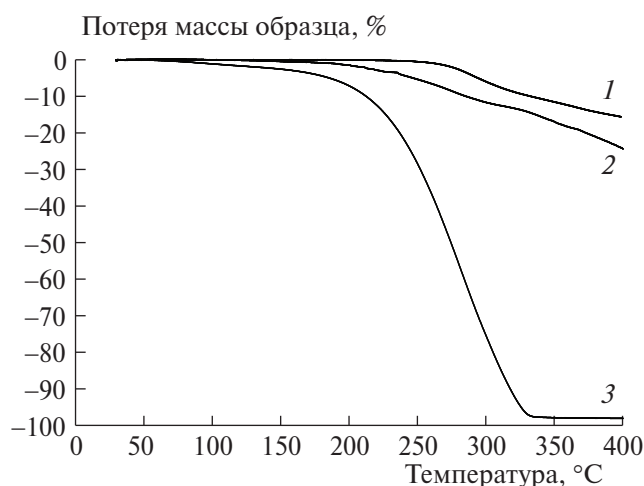


Рис. 1. Температурная зависимость потери массы образцов ПФА (1), ПФА/ПЭПА в массовом соотношении 1 : 0.3 (2), ПЭПА (3). Условия синтеза: $T = 150$ °С, выдержка в течение 1 ч.

Таблица 1. Термомеханические свойства продуктов взаимодействия композиции ПФА/ПЭПА в массовом соотношении 1 : 0.3, полученных при различных температурах синтеза (Т)

$T, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{тежуч}}, ^\circ\text{C}$
106	44.9	85.0
120	67.1	111.1
150	103.6	142.8

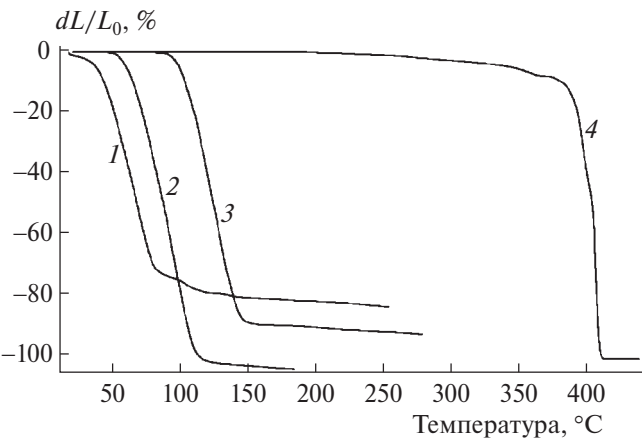


Рис. 2. Термомеханические кривые ПФА и композиций ПФА/ПЭПА в массовом соотношении 1 : 0.3, полученных при разных температурах синтеза. 1 – 106 °С, 2 – 120 °С, 3 – 150 °С, 4 – ПФА.

фикатора. Подтверждением этому является наименьшее значение $T_{\text{разм}}$, полученное при наиболее низкой температуре.

Продукты взаимодействия являются поликомплексами, образованными донорно-акцепторными связями между ПФА и ПЭПА, $\equiv\text{P}-\text{OH}\dots\text{N}=\text{N}=$, которые могут обладать энергией связи до 26 ккал/моль [22]. Образование комплекса блокируют гидроксильные группы, ингибируя процесс поликонденсации, что было ранее отмечено на примере композиций борной кислоты с различными аминами [23, 24].

Комплексообразование компонентов смесей определено по спектру поглощения в области видимого света с длиной волны 288.8 нм водных растворов низкомолекулярного ПФА с ПЭПА и фосфорной кислотой. Наряду с этим полиэтиленполиамин при взаимодействии с ПФА играет роль химического агента, способствуя выделению аммиака и образованию боковых фосфатных групп, вступающих в реакцию конденсации. Последнее приводит к росту молекулярной массы ПФА и, соответственно, увеличению $T_{\text{разм}}$ продуктов реакции.

Таблица 2. Значения температур стеклования композиций ПФА/ПЭПА

Массовое соотношение ПФА/ПЭПА	$T_{\text{стекл}}, ^\circ\text{C}$
1/0.1	50.7
1/0.3	45.1
1/0.5	46.2
1/0.9	43.2

Таблица 3. Размер частиц кристаллической фазы композиций, полученных при $T = 120^\circ\text{C}$ с последующей выдержкой в течение 1 ч

Массовое соотношение ПФА/ПЭПА	Размер частиц, нм
ПФА	70
1/0.1	70
1/0.3	70
1/0.5	90
1/0.9	80

Аморфная фаза образцов с широким диапазоном соотношений ПФА/ПЭПА, полученных при $T = 120^\circ\text{C}$, охарактеризована температурами стеклования. Показано, что независимо от состава композиций средняя величина $T_{\text{стекл}} = 46.3^\circ\text{C}$ (табл. 2).

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что по мере увеличения концентрации ПЭПА доля кристаллической фазы в продуктах реакции падает и при концентрации ПЭПА, составляющей более 50% от содержания ПФА, композиции практически аморфны (рис. 3).

Полученные поликомплексы в диапазоне соотношений ПФА/(0.2–0.5) ПЭПА являются прозрачными в видимом свете (380–780 нм), обладают кристаллической структурой с наноразмерными частицами кристаллитов, что подтверждается прозрачностью образцов в видимом свете. Размеры кристаллитов, в соответствии с рентгеновскими данными, равны 70–90 нм (рис. 4, табл. 3). При этом природа кристаллитов остается аналогичной кристаллитам исходного ПФА (рис. 4).

Полученные полимеры использованы в качестве связующих армированных стеклотканью композитов. Формование композитов проводили после предварительного измельчения термообработанных составов с последующим прессованием при $T = 120^\circ\text{C}$ (табл. 4).

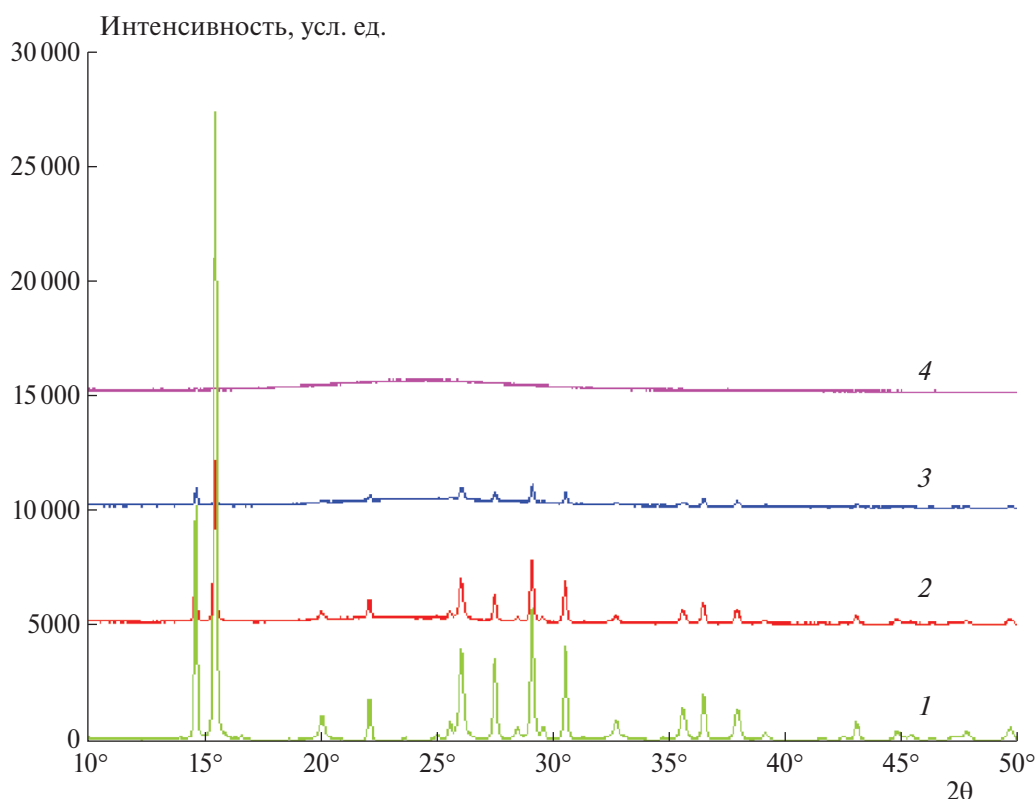


Рис. 3. Рентгеновский спектр кристаллической фазы ПФА и продуктов взаимодействия образцов ПФА/ПЭПА в различных массовых соотношениях: 1 — ПФА; 2 — 1:0.3; 3 — 1:0.5; 4 — 1:0.9. Условия синтеза: $T = 120^\circ\text{C}$, выдержка в течение 0.5 ч.

Таблица 4. Термомеханические свойства и прочность на растяжение (σ) связующих ПФА/ПЭПА в массовом соотношении 1/0.3 (скорость деформации — 1 мм/мин), полученных при температурах синтеза $T = 120$ и 150°C с последующей выдержкой в течение 1 ч

$T, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{текуч}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см ³	σ , МПа	Модуль Юнга, МПа	ε , %
120	41 ± 2	75 ± 10	1.6 ± 0.1	7.0 ± 3.0	330 ± 130	7.0 ± 3.0
150	104 ± 6	137 ± 7	1.6 ± 0.1	10 ± 1.5	4500 ± 500	0.2

Таблица 5. Прочность на изгиб (σ) армированных стеклотканью связующих ПФА/ПЭПА в массовом соотношении 1/0.3 (скорость деформации — 1 мм/мин), полученных при температурах синтеза $T = 120$ и 150°C с последующей выдержкой в течение 1 и 4 ч

$T, ^\circ\text{C}$	Время выдержки, ч	Содержание стеклоткани, мас. %	σ , МПа	Модуль Юнга, МПа	ε , %
120	4	32	30 ± 6.0	1350 ± 10	8.7 ± 3.0
150	1	27	150 ± 2.0	16500 ± 500	2.2 ± 1.0

Проведены механические испытания на трехточечный изгиб связующих и армированных стеклотканью композитов, полученных при разных температурах. Для сравнения выбраны композиции, существенно различающиеся по деформационным свойствам (табл. 5).

При рассмотрении полимеров в качестве материалов необходимо определение состава про-

дуктов их термической деструкции. Показано, что основными продуктами термической деструкции полученных поликомплексов являются аммиак и вода. Наблюдаются также CO , CO_2 , NO , общее содержание которых составляет менее 3 мас. %.

Методом определения кислородного индекса (КИ) показано, что композиты не поддерживают самостоятельного горения в чистом кислороде.

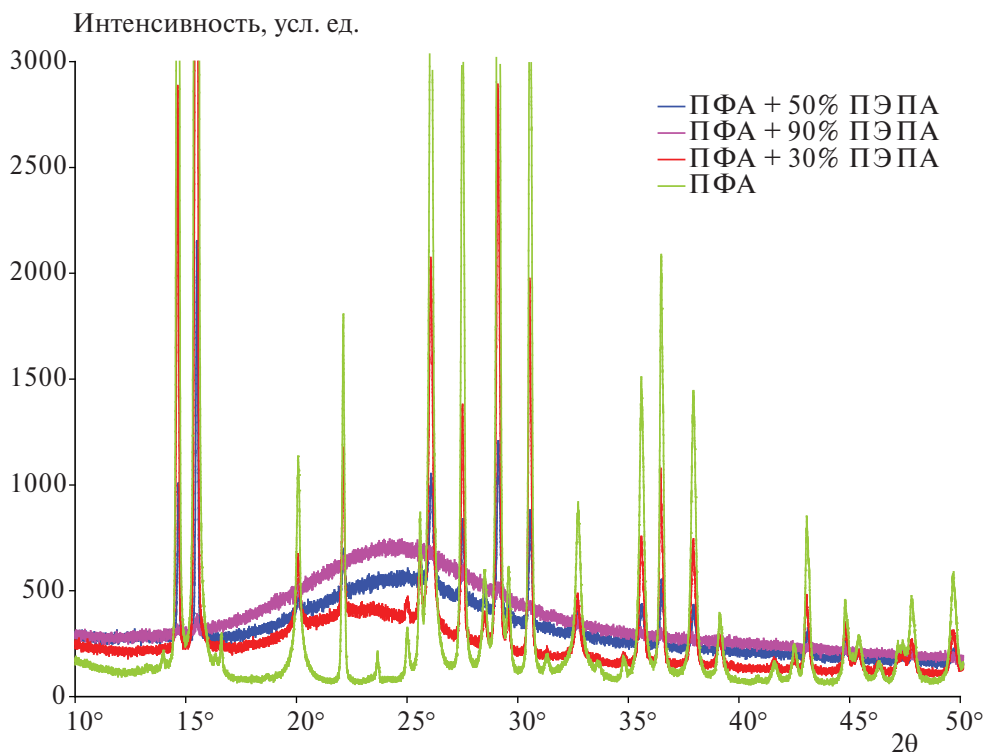


Рис. 4. Рентгеновский спектр кристаллической и аморфной фаз продуктов взаимодействия ПФА/ПЭПА. Условия синтеза: $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, выдержка в течение 0.5 ч.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований позволяют заключить, что взаимодействие полифосфата аммония с полиэтиленполиамином в “мягких” условиях сопровождается образованием термопластичных поликомплексов, где ПЭПА играет роль комплексобразующего агента, пластифицирующего полифосфат аммония. Наряду с этим ПЭПА способствует образованию боковых фосфатных групп, образующихся в результате выделения аммиака и вступающих в реакцию поликонденсации, следствием чего является увеличение температур размягчения и текучести поликомплексов. Синтезированные полимеры обладают $T_{\text{стекл}} = 43.2\text{--}50.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{разм}} = 44.9\text{--}103.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{текуч}} = 85.0\text{--}142.8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Поликомплексы, полученные при более низкой температуре, при отсутствии сшивок по боковым группам полифосфата обладают волокнообразующими свойствами и существенно большей деформативностью по сравнению с образцами, полученными при повышенной температуре. Показана возможность использования поликомплексов в качестве негорючих связующих армированных композитов.

Работа выполнена по госзаданию ФИЦ ХФ РАН (тема № НИОКТР 122040400099-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Urman K., Otaigbe J.U.* // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1462.
2. *Kobayshi N., Mori T., Suetsugiu T. et al.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 2008. V. 116 (1356). P. 875.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.116.875>
3. *Shaulov A.Yu., Berlin A.A.* // Recent Res. Devel. Polym. Sci. 2012. P. 21.
4. *Лалаян В.М., Стегно Е.В., Никитин А.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2015. Т. 57. № 1. С. 26;
<https://doi.org/10.7868/S230811391501009X>
5. *Нечволодова Е.М., Сакович Р.А., Грачев А.В. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 66.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20030115>
6. *Короткова Ю.А., Шаулов А.Ю., Грачев А.В. и др.* // Все материалы. Энциклопед. справ. 2019. № 8. С. 2.
<https://doi.org/10.1134/1994-6260-2019-0-8-2-6>
7. *Лалаян В.М., Стегно Е.В., Грачев А.В. и др.* // Докл. АН. 2016. № 6. С. 6.
8. *Стегно Е.В., Лалаян В.М., Грачев А.В. и др.* // Все материалы. Энциклопед. справ. 2017. № 1. С. 2.
9. *Шаулов А.Ю., Сакович Р.А., Грачев А.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 2020. Т. 62. № 5. С. 395.
<https://doi.org/10.31857/S2308113920050125>

10. *Shaulov A., Addiego F., Federic C.E. et al.* // *Materials*. 2021. V. 14(4) № 969.
<https://doi.org/10.3390/ma14040969>
11. *Павлушкин Н.М., Журавлев А.К.* Легкоплавкие стекла. М.: Энергия, 1970.
12. *Tick A.* // *Phys. Chem. Glasses*. 1984. V. 25. № 6. P. 149.
13. *Xu X.J., Day D.E.* // *Phys. Chem. Glasses*. 1990. V. 31. № 5. P. 183.
14. *Xu X.J., Day D.E., Brow R.K., Callahan P.M.* // *Phys. Chem. Glasses*. 1995. V. 36. № 6. P. 264.
15. *Shaw C.M., Shelb J.E.* // *Phys. Chem. Glasses*. 1988. T. 29. P. 87.
16. *Dima V., Balta P., Eftimie M., Ispas V.* // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2006. V. 8. P. 2126.
17. *Maeder Th.* // *Intern. Mater. Rev.* 2012. V. 58. P. 3.
18. *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник. М.: Химия, 1975.
19. *Шаулов А.Ю., Владимиров Л.В., Авраменко Н.В. и др.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2022. № 10. С. 2103.
20. *Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф.* Триполифосфаты и их применение. Минск: Наука и техника, 1969.
21. *Ненахов С.А., Пименова В.П.* // *Пожаровзрывобезопасность*. 2010. № 19. С. 11.
22. *Сакович Р.А., Шаулов А.Ю., Нечволодова Е.М., Ткаченко Л.А.* // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 5. С. 78.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2005009X>
23. *Нечволодова Е.М., Сакович Р.А., Грачев А.В. и др.* // *Хим. физика*. 2017. Т. 36. № 5. С. 82.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X17050077>
24. *Нечволодова Е.М., Сакович Р.А., Грачев А.В. и др.* // *Хим. физика* 2017. Т. 36. № 9. С. 66.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X17090072>

LOW-MELTING HYBRID THERMOPLASTICS OF AMMONIUM POLYPHOSPHATE

E. V. Stegno¹, V. Bychkov¹, N. A. Abramova², A. V. Grachev¹,
V. M. Lalayan¹, A. Yu. Shaulov^{1*}, A. A. Berlin¹

¹*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*“Raduga” State Engineering Design Bureau JSC named after A.Y. Bereznyak, Dubna, Russia*

*E-mail: ajushaulov@yandex.ru

In the interaction of high-molecular ammonium polyphosphate with polyethylene polyamine, thermoplastic polymers with $T_g = 46.3\text{--}50.7^\circ\text{C}$, $T_{\text{soft}} = 43\text{--}92^\circ\text{C}$, $T_{\text{flow}} = 85\text{--}152^\circ\text{C}$ are obtained. Thermal, heat resistance, moisture resistance, and the degree of crystallinity depending on the concentration of polyethylene polyamine are measured. The bending strength of polymers and reinforced composites is measured. A chemical scheme for the formation of a polycomplex is proposed and its structure is considered.

Keywords: ammonium polyphosphate, polyethylene polyamine, low-melting thermoplastic polycomplexes, glass transition temperature, flow temperature, thermal degradation, nano-dimensional crystallites, reinforced composites.

REFERENCES

1. *Urman K., Otaigbe J.U.* // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1462.
2. *Kobayashi N., Mori T., Suetsugu T. et al.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 2008. V. 116 (1356). P. 875.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.116.875>
3. *Shaulov A. Yu., Berlin A.A.* // Recent Res. Devel. Polym. Sci. 2012. P. 21.
4. *Lalayan V.M., Stegno E.V., Nikitin A.V. et al.* // Polym. Sci. B. 2015. V. 57. P. 26;
<https://doi.org/10.7868/S230811391501009X>
5. *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.
<https://doi.org/10.1134/S1990793120020116>
6. *Korotkova Yu.A., Shaulov A. Yu., Grachev A.V. et al.* // All Materials. Encyclopedic Reference. 2019. V. 8. P. 2.
<https://doi.org/10.1134/1994-6260-2019-0-8-2-6>
7. *Lalayan V.M., Stegno E.V., Grachev A.V. et al.* // Rep. Academ. Sci. 2016. V. 6. P. 6.
8. *Lalayan V.M., Stegno E.V., Grachev A.V. et al.* // Rep. Academ. Sci. 2017. V. 1. P. 2.
9. *Shaulov A. Yu., Sakovich R.A., Grachev A.V. et al.* // High-molecular Compounds. B. 2020. V. 62. P. 395.
<https://doi.org/10.31857/S2308113920050125>
10. *Shaulov A., Addiego F., Federic C.E. et al.* // Materials. 2021. V. 14(4). № 969.
<https://doi.org/10.3390/ma14040969>
11. *Pavlushkin N.M., Zhuravlev A.K.* Lowsoftening Glasses. Moscow: Energiya, 1970.
12. *Tick A.* // Phys. Chem. Glasses. 1984. V. 25. № 6. P. 149.
13. *Xu X.J., Day D.E.* // Phys. Chem. Glasses. 1990. V. 31. № 5. P. 183.
14. *Xu X.J., Day D.E., Brow R.K., Callahan P.M.* // Phys. Chem. Glasses. 1995. V. 36. № 6. P. 264.
15. *Shaw C.M., Shelb J.E.* // Phys. Chem. Glasses. 1988. T. 29. P. 87.
16. *Dima V., Balta P., Eftimie M., Ispas V.* // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2006. V. 8. P. 2126.
17. *Maeder Th.* // Intern. Mater. Rev. 2012. V. 58. P. 3.
18. *Mazurin O.V., Streltsina M.V., Shvayko-Shvaykovskaya T.P.* Properties of Glasses and Glass-forming Melts. Reference Book. Moscow: Khimiya, 1975 [in Russian].
19. *Shaulov A. Yu., Vladimirov L.V., Avramenko N.V., Grachev A.V., Parfenova A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2022. V. 71. № 10. P. 2103.
<https://doi.org/10.1007/s11172-022-3633-9>
20. *Prodan E.A., Prodan L.I., Ermolenko H.F.* Tripolyphosphates and Their Application. Minsk: Nauka i Tekhnika, 1969 [in Russian].
21. *Nenakhov S.A., Pimenova V.P.* // Fire and Explosion Safety. 2010. V. 19. P. 11.
22. *Sakovich R.A., Shaulov A. Yu., Nechvolodova E.M., Tkachenko L.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. № 3. P. 516.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2005009X>
23. *Nechvolodova E.M., Sakovich R.A., Grachev A.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. № 3. P. 499.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X17050077>
24. *Nechvolodova E.M., Sakovich R.A., Grachev A.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. № 5. P. 839.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X17090072>