

УДК 678.664:661.862:661.635

Е.В. Лебедев, С.С. Ищенко, В.Л. Будзинская

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КРЕМНИЙ-,
ФОСФОР-, АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИУРЕТАНОВ**

Приведены методики синтеза неорганических кремний-, фосфор-, алюминийсодержащих олигомеров — алюмофосфатов, силикополифосфата и силикоалюмофосфата натрия. Методом ИК-спектроскопии показано, что при взаимодействии этих олигомеров с изоцианатами основными продуктами являются полимочевина, уретаналюмофосфаты, уретансиликополифосфаты, уретансиликоалюмофосфаты. Полученные материалы на основе кремний-, фосфор-, алюминийсодержащих полиуретанов — негорючие или способны к самозатуханию.

Одним из методов создания полимерных композиционных материалов, которые бы выдерживали высокие температуры, были экологически чистыми и имели бы высокие физико-механические характеристики, является метод совместной полимеризации органических олигомеров с неорганическими [1]. Используя неорганические олигомеры разного химического состава, изменяя соотношение органической и неорганической составляющих, можно варьировать свойства конечных полимеров в широких пределах, в частности, повышать термостабильность, огнестойкость, прочность органической матрицы и улучшить адгезионные, деформационные свойства неорганической.

Проведенные ранее [2] исследования по формированию органосиликатных систем на основе изоцианатов и водных растворов силикатов позволили получить химически-, атмосферно-, радиационностойкие композиты [3].

Структура силикатов и фосфатов имеет много общего, но эти системы проявляют и целый ряд различий [4]. Для регулирования свойств силикатов и фосфатов используют метод их взаимной модификации [4]. Полученные результаты на системах силикаты—изоцианаты были взяты за основу для работы с полифосфатными системами.

В представленной работе приведены условия синтеза неорганических Si, P, Al-содержащих олигомеров (алюмофосфатов — АФ, силикополифосфата натрия — СФ, силикоалюмофосфата натрия — САФ) и результаты исследований взаимодействия водных растворов этих олигомеров с изоцианатами разного строения.

Цель работы состояла в разработке органо-неорганических полимеров (ОНП) на основе изоцианатов и Si, P, Al-содержащих соединений неорганической природы, исследование их свойств. Объектами исследования были водные растворы неорганических Si, P, Al-содержащих олигомеров — силикат натрия (СН), АФ, СФ, САФ и органонеорганические полимеры на основе неорганических олигомеров и изоцианатсодержащих соединений, полученных при разных соотношениях исходных компонентов. В качестве изоцианатов использовали полиизоцианат на основе дифенилметандиизоцианата (ПИЦ) и макродиизоцианат (МДИ) на основе полиоксипропиленгликоля (ОППГ) с ММ-1052 и толуилنديизоцианата (ТДИ, смесь изомеров 2,4 — 65 % и 2,6 — 35 %). МДИ содержал 7 ± 0.5 % NCO-групп. В состав ПИЦ входило 48 % дифенилметандиизоцианата и 52 % полиизоцианатов с $M = 1070$ — 1100 . Плотность ПИЦ была 1.2405 г/см³ при 20 °С, массовая доля изоцианатных групп — 31 %. ИК-спектры всех продуктов снимали на спектрофотометре Specord-M-80 в области 400 — 4000 см⁻¹ при температуре (20 ± 1) °С. Образцы готовили в виде таблеток с KBr или пленок между NaCl стеклами.

Динамическую вязкость синтезированных водных растворов неорганических олигомеров измеряли на ротационном вискозиметре Реотест РV-2 согласно ГОСТ 25276-82 (СТ СЭВ 1199-81) цилиндрическим методом при температуре (20 ± 1) °С.

Широкоугольные рентгенографические исследования проводились методом прохождения пучка на дифрактометре Дрон-2,0. Использо-

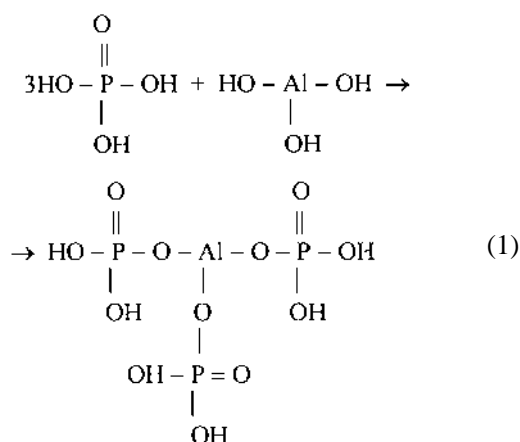
© Е.В. Лебедев, С.С. Ищенко, В.Л. Будзинская, 2005

вали излучение медного анода, которое фильтровалось при помощи никелевой фольги. При этом применялся источник высокого напряжения Ирис-7 в режиме: напряжение 40 кВ, ток 40 мА. Интенсивность рассеивания рентгеновского излучения измеряли сцинтилляционным детектором в режиме автоматического шагового сканирования с интервалом 0.2° в диапазоне углов рассеивания от 3 до 35° .

Прочность и относительное удлинение при разрыве исследовали согласно ГОСТ 11262-80 (ASTM D 638-86). Испытание лопаток проводили на разрывной машине Nesket со скоростью 36 мм/мин.

Синтез АФ проводили, растворяя гидроксид алюминия в 85%-й ортофосфорной кислоте при температуре $60\text{--}85^\circ\text{C}$. СФ синтезировали модификацией силиката натрия гексаметафосфатом натрия при температуре $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$. САФ получали в две стадии: вначале — алюмофосфат натрия при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, а затем его модифицировали силикатом натрия.

Образование алюмофосфатов можно представить схемой:



Согласно реакции (1) были синтезированы алюмофосфаты разного кислотного модуля m (m — мольное соотношение $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$), а именно: 1.8, 2.5, 3.0, 4.0. Установлено, что растворы АФ — кислые, $\text{pH} < 2$. Обнаружено, что все растворы АФ имеют высокую вязкость, обусловленную, скорее всего, образованием полимерной структуры со сложной системой водородных связей [4]. Строение алюмофосфатов изучали методом ИК-спектроскопии. Для ИК-спектров АФ (рис. 1) характерные полосы сохраняются во всех спектрах, но их интенсивность и соотношение меняются. Интенсивность полосы 984 см^{-1} , которая характеризует погло-

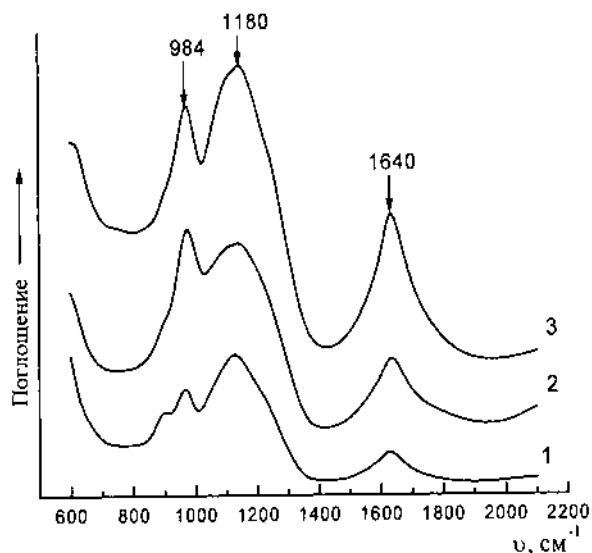
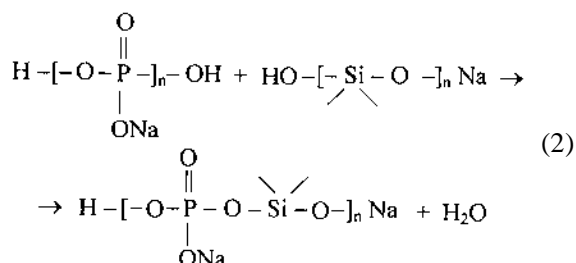


Рис. 1. ИК-спектры водных растворов алюмофосфатов разного кислотного модуля: 1 — 1.8; 2 — 2.5; 3 — 4.

щение групп $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ [5—7] возрастает с ростом кислотности m (спектр 3, рис. 1). В области 1640 см^{-1} проявляется полоса деформационных колебаний OH -групп воды. Наиболее сложная область $1350\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, где поглощают PO_4 -группы, а именно: область $1250\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ относят к поглощению $\text{P}=\text{O}$ группы, связанной водородными связями; $1350\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ — к поглощению $\text{P}=\text{O}$ группы, свободной от водородных связей; область $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ — к поглощению групп PO_4^{-3} , HPO_4^{-2} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$ [5].

При сушке АФ (при температуре не выше 100°C) часть свободной воды упаривается, изменяется характер водородных связей, что проявляется на ИК-спектрах (спектр не приведен). В области $3800\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ наблюдаются изменения в спектре — возрастает интенсивность этих полос, то есть более четко прописывается полоса $\text{P}-\text{OH}$, для АФ с $m=1.8$ возрастает полуширина полосы 3400 см^{-1} и ее интенсивность. Это свидетельствует о наличии в системе более широкого конформационного набора OH -групп с различными межмолекулярными взаимодействиями (водородные связи и ион-дипольное взаимодействие). На спектрах высушенных АФ появляются новые полосы $860, 934\text{ см}^{-1}$, которые согласно [7, 8] можно отнести к поглощению групп $\text{Al}-\text{O}$ и $\text{Al}-\text{O}-\text{P}$. Особенно четко эти полосы прописываются для АФ с $m=1.8$. Таким образом, реакционноспособными группами в АФ по отношению к изоцианатным могут выступать OH -группы и вода (свободная и связанная).

Синтез СФ проводили, смешивая водный раствор гексаметафосфата натрия с силикатом натрия. Структурирование силиката натрия фосфатным олигомером происходит вследствие протекания реакции:



Реакция (2) ведет к увеличению вязкости реакционной системы вследствие увеличения молекулярного веса, что нашло свое подтверждение при проведении реологических исследований. Анализ ИК-спектров СН, гексаметафосфата натрия и СФ, приведенных на рис. 2, показал, что в спектре 3 в сравнении со спектром 1 прописываются новые полосы — 860, 770, 730, 540 cm^{-1} — это симметричные и асимметричные колебания полимерных цепей со связями P–O–P [9]. В области 1100—940 cm^{-1} (колебания групп P–O–P, Si–O–Si, P–O–Si [9]) спектр 3 также отличается от спектров 1 и 2. В спектре 3 умень-

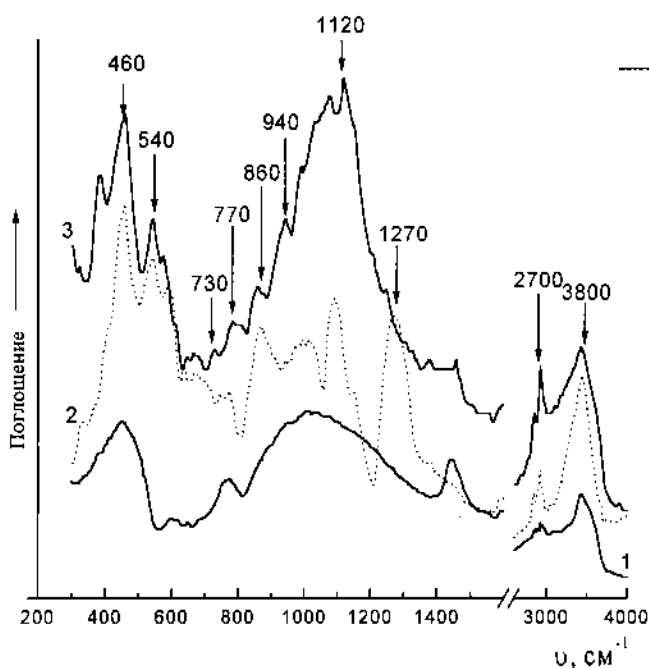
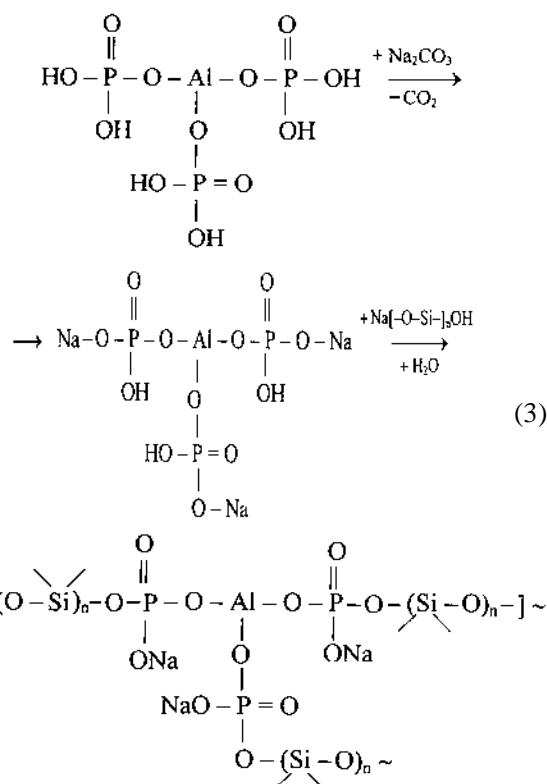


Рис. 2. ИК-спектры силикополифосфата натрия (3) и исходных соединений: 1 — СН; 2 — гексаметафосфата натрия.

шается интенсивность в области колебаний групп P–OH и Si–OH ($3800\text{—}2700\text{ cm}^{-1}$) в сравнении со спектром 2. Все эти изменения свидетельствуют о том, что при смешении гексаметафосфата натрия с СН в системе проходит реакция по P–OH и Si–OH группам с образованием связей P–O–Si [9].

Синтез САФ проводили путем понижения кислотности алюмофосфата (pH 1) силикатом натрия (pH 13). Получение САФ можно представить схемой:

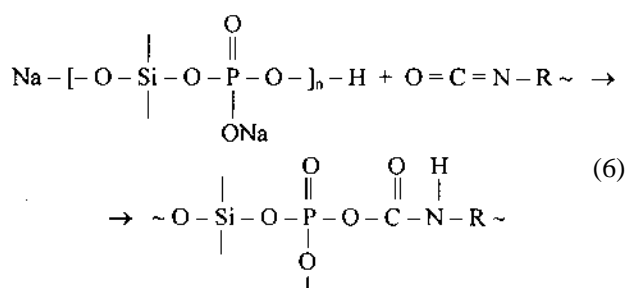
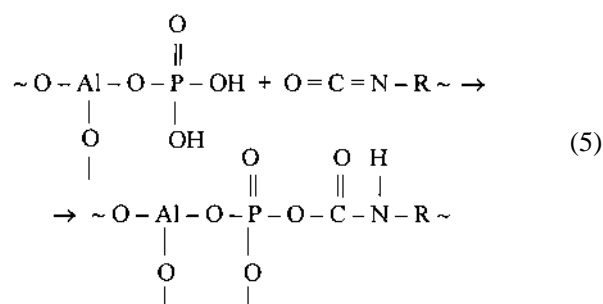
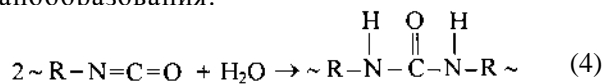


Проведенные нами реологические исследования растворов СН, АФ, СФ и САФ показали, что все они являются ньютоновскими жидкостями. Логарифмическая зависимость вязкости от градиента скорости представляет собой прямые линии. Это служит подтверждением предположения, что все растворы можно отнести к олигомерным системам.

Итак, синтезированные Si, P, Al-содержащие соединения являются неорганическими олигомерами и могут взаимодействовать с изоцианатами благодаря наличию в них OH-групп и воды (свободной и связанной).

При изучении взаимодействий АФ, СФ, САФ с изоцианатами методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии было установлено, что основ-

ными реакциями являются мочевино- и уретанообразования:



Анализ органо-неорганических полимеров, синтезированных при разных соотношениях органической (ПИЦ, МДИ) и неорганической (АФ, СФ, САФ) составляющих, проводили методом ИК-спектроскопии. На рис. 3 для примера представлен ИК-спектр продукта взаимодействия СФ с ПИЦ. Анализируя спектр, можно заклю-

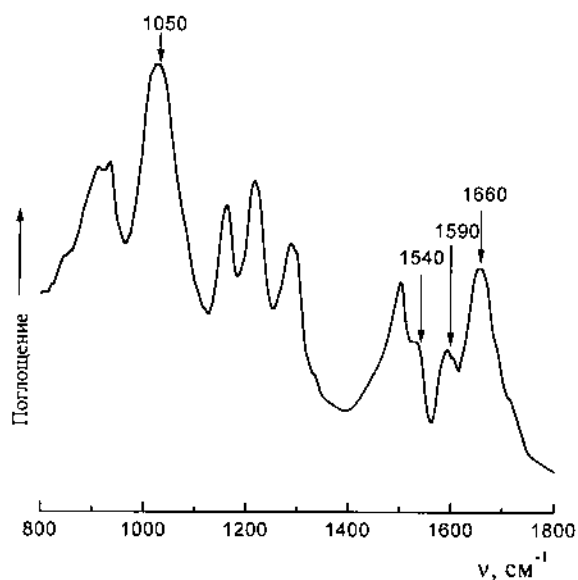


Рис. 3. ИК-спектр продукта реакции силикополифосфата с полиизоцианатом.

чить, что полосы при 1540, 1590, 1660 cm^{-1} соответствуют колебаниям мочевиновых групп, которые находятся в разных конформационных состояниях [10]. Новая полоса (в сравнении с исходными компонентами) при 1050 cm^{-1} , интенсивность которой зависит от соотношения компонентов (СФ, АФ, САФ и ПИЦ) в системе, характеризует колебания связей P-O-C, которые образуются соответственно реакциям (5) и (6) [9]. При изучении взаимодействий АФ, СФ, САФ с макродиизоцианатами были обнаружены аналогичные превращения в сравнении с системами на основе ПИЦ.

Таким образом, при взаимодействии алюмофосфатов, силикополифосфата и силикоалюмофосфата натрия с изоцианатами образуются полимочевина и уретаналюмофосфаты, уретансиликополифосфаты, уретансиликоалюмофосфаты со связями Al-O-P, Si-O-P и P-O-C.

Для изучения структуры органо-неорганических полимеров использовали метод широкоуголовой рентгенографии. На рис. 4 представлены рентгенограммы исходных соединений, а также ОНП на их основе. Кривая рассеивания силиката натрия (кривая 1) представляет собой дифрактограмму, которая характерна для слабокристаллических соединений. Картина рентгеновского рассеивания силикополифосфата натрия (кривая 2) характеризуется наличием большего числа кристаллических рефлексов по сравнению с СН. Наиболее интенсивные рефлексы относятся к отображениям при 20°, 36°, 37° и 38.6°. Как видно из рисунка, композит с минимальным содержанием МДИ (кривая 4) характеризуется дифрактограммой аморфного типа, на которой отсутствуют какие-либо кристаллические рефлексы. При увеличении содержания органической составляющей (кривая 3) появляются кристаллические рефлексы, которые отсутствуют на рентгенограмме исходного неорганического компонента. Все изложенное выше позволяет заключить, что в ОНП при определенном соотношении СФ:МДИ формируется полностью аморфная структура, которая характерна для многокомпонентных полимерных систем с "жидкостным" типом упорядоченности. В присутствии МДИ неорганическая составляющая теряет кристаллическое строение, что подтверждает данные ИК-спектров о ее химическом связывании. Увеличение количества МДИ сопровождается переходом системы в гетерогенное состояние.

Различный химический состав органо-неор-

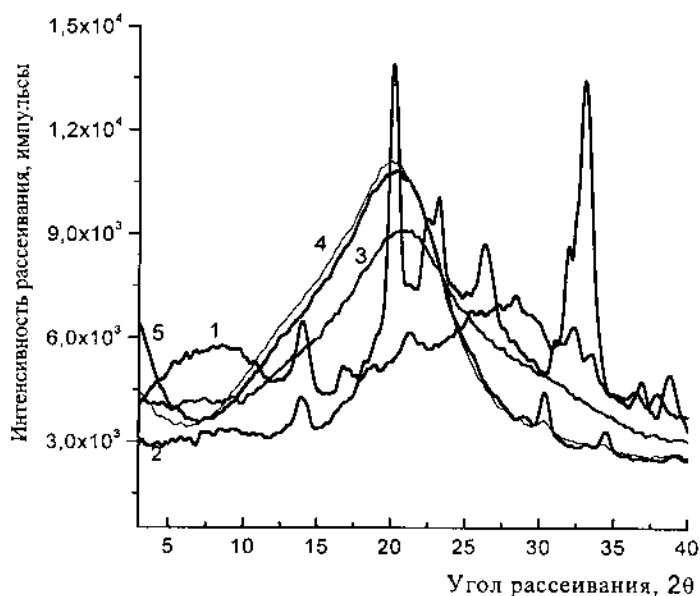


Рис. 4. Кривые широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей исходных соединений и ОНП на их основе: 1 — СН; 2 — СФ; 3 — СФ+МДИ=2:3; 4 — СФ+МДИ=1:4; 5 — СН+МДИ=1:4.

ганических композиций (ОНК) проявляется на их физико-химических свойствах. Так, замена СН силикополифосфатом, силикоалюмофосфатом натрия в реакциях с МДИ позволила получить композиции с улучшенными физико-механическими показателями, которые приведены в таблице. Как видно из таблицы, всем системам присущи невысокие значения прочности, но высокие показатели относительного удлинения,

Предел прочности ($\sigma_{\text{раз}}$) и относительное удлинение ($\Delta l_{\text{раз}}$) при разрыве образцов ОНК разного состава

Состав композиции	$\sigma_{\text{раз}}^{14\text{сут}}$, МПа	$\Delta l_{\text{раз}}^{14\text{сут}}$, %
100 % МДИ	1.1 ± 0.1	286 ± 10
20 % СФ + 80 % МДИ	1.2 ± 0.1	395 ± 10
40 % СФ + 60 % МДИ	1.6 ± 0.1	605 ± 10
50 % СФ + 50 % МДИ	1.7 ± 0.1	840 ± 10
60 % СФ + 40 % МДИ	1.2 ± 0.1	980 ± 10
20 % САФ + 80 % МДИ	0.4 ± 0.1	240 ± 10
40 % САФ + 60 % МДИ	2.0 ± 0.1	680 ± 10
60 % САФ + 40 % МДИ	1.5 ± 0.1	860 ± 10
20 % СН + 80 % МДИ	1.2 ± 0.1	598 ± 10
40 % СН + 60 % МДИ	0.9 ± 0.1	604 ± 10

которые характерны для органических полимеров. Увеличение содержания САФ, СФ до 60 % привело к возрастанию относительного удлинения до 860, 980 %, в то время как прочность образцов увеличилась только на 40 %. Такой результат достаточно необычен, если учесть, что неорганической составляющей в образце — 60 %. Феномен такой высокой деформативности в системах можно объяснить разворачиванием глобулярных образований, которые были обнаружены раньше в органосиликатных системах [11]. Такие значения физико-механических показателей могут быть следствием формирования сложной пространственной структуры, которая представляет собой гибридную полимерную сетку с мочевиными и Si, P, Al-содержащими уретановыми связями.

Таким образом, взаимодействие водных растворов неорганических Si, P, Al-содержащих олигомеров с изоцианатами сопровождается образованием полимочевины и уретаналюмофосфатов, уретансиликополифосфатов, уретансиликоалюмофосфатов со связями Si-O-C, P-O-C. Рентгенографические исследования показали, что при определенных соотношениях органической и неорганической составляющих в системе неорганическая составляющая теряет кристаллическое строение.

Полученные на основе таких органо-неорганических систем материалы (пены и монолитные композиты) — негорючие или способны к самозатуханию.

РЕЗЮМЕ. Приведені методики синтезу неорганічних кремній-, фосфор-, алюмінійвмісних олігомерів — алюмофосфатів, силікополіфосфату та силікоалюмофосфату натрію. Методом ІЧ-спектроскопії показано, що при взаємодії таких олігомерів з ізоціанатами основними продуктами реакції є полісечовина, уретаналюмофосфати, уретансилікополіфосфати, уретансилікоалюмофосфати. Одержані матеріали на основі кремній-, фосфор-, алюмінійвмісних поліуретанів — негорючі або здатні до самогасіння.

SYMMARY. In operation the techniques of synthesis inorganic silicon, phosphorus, aluminum-contained of oligomers — of alumophosphates, silicopolyphosphates, silicoaluminum phosphates, of a sodium are reduced. By a method of the IR spectroscopy is exhibited, that at interaction of these oligomers with isocyanates main products are a polyurea,

urethanealumophosphates, urethanesilicopolyphosphates, urethane-silicoalumophosphates. The obtained materials on a basis silicon, phosphorus, aluminum-contained of polyurethanes — non-combustible or are capable to self-fading.

1. Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Будзинская В.Л. // Вопросы химии и хим. технологии. -2002. № 3. -С. 80—86.
2. Ищенко С.С., Придатко А.Б., Новикова Т.И., Лебедев Е.В. // Высокомолекуляр. соединения. -1996. -38, № 5. -С. 786—791.
3. Ищенко С.С., Лебедев Е.В. // Укр. хим. журн. -2001. -67, № 8. -С. 116—119.
4. Ван Везер Д. Фосфор и его соединения. -М.: Химия, 1952.

5. Медведева В.М., Медведев А.А., Тананаев И.В. // Неорган. материалы. -1965. -1, № 2. -С. 211—217.
6. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. -М.: Мир, 1965.
7. Чистякова А.А., Сивкина В.А., Садков В.И. // Неорган. материалы. -1969. -5, № 3. -С. 536—543.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
9. Атлас ИК-спектров фосфатов. -М.: Наука, 1985.
10. Жарков В.В., Копусов Л.И., Козлова Т.В. // Пластические массы. -1983. -№ 2. -С. 41—45.
11. Ищенко С.С., Росовицкий В.Ф., Придатко А.Б. и др. // Журн. прикл. химии. -1998. -Вып. 11. -С. 1929—1933.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 10.03.2004

УДК 541.(64+49) +539:541.572.5:543.422.27

Н.В. Козак, Н.В. Мніх, Л.Ф. Косянчук, Г.М. Нестеренко, Ю.М. Нізельський

ВПЛИВ *bis*(ЕТИЛАЦЕТОАЦЕТАТУ) МІДІ (2+) НА РУХЛИВІСТЬ ПАРАМАГНІТНОГО ЗОНДА ТЕМПО ТА ТЕРМООКИСНЮВАЛЬНУ ДЕСТРУКЦІЮ НАПІВ-ВПС НА ОСНОВІ ПОЛПРЕТАНУ ТА ПОЛІМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

Методом спінового зонда показано, що введення *bis*(етилацетоацетату) міді (2+) у напів-ВПС супроводжується зниженням енергії активації та коефіцієнта обертальної дифузії парамагнітного зонда ТЕМПО. Виявлено, що структурні зміни у напів-ВПС під дією координаційно-здатних сполук металів різної валентності по-різному впливають на термоокиснювальну деструкцію модифікованих матриць. Методом ТГА встановлено, що при введенні хелату міді у напів-ВПС уповільнюється процес деструкції матриці на початковій стадії розкладу. Зі збільшенням вмісту модифікатора інтенсивність деструкції в області до 330 °С зростає у порівнянні з безметальною матрицею.

Метод спінового зонда ефективно використовується для вивчення молекулярної динаміки і структури полімерів [1—3], а також дозволяє дослідити морфологію та/або фазове розшарування полімерних сумішей [4] та напів-взаємопроникних полімерних сіток (напів-ВПС) [5—7], що являють собою системи, в яких процес фазового розшарування є штучно загальмованим (утрудненим) внаслідок зшивання одного із компонентів. Ступінь незавершеності фазового розшарування значною мірою зумовлює кінцеву морфологію напів-ВПС.

Введення у полімерні суміші або ВПС на стадії їх формування активних комплексних сполук як третьої компоненти (компатибілізатора), здатних до взаємодії з функційними групами обох компонент суміші або ВПС впливає на структуру [6, 7] та термічні характеристики [7]

полімерної матриці, що формується. При вивченні динаміки обертання парамагнітного зонда (ПМЗ) ТЕМПО у напів-ВПС, що складається з несумісних компонентів — сітчастого поліуретану і лінійного поліметилметакрилату складу 50/50 — у присутності етилацетоацетату двовалентної міді було показано [6], що зникає перехід на температурній залежності часу кореляції обертання ТЕМПО. Цей факт трактувався як свідчення поліпшення сумісності компонентів напів-ВПС за рахунок утворення в системі різнолігандних макрокомплексів між хелатом міді і компонентами полімерної системи. Погіршення мікрофазового розшарування ПУ та ПММА спостерігали також при введенні хелатів тривалентних металів $Me(diket)_3$, що було підтверджено методами ЕПР та ТГА [7].

Метою даної роботи є дослідження впливу

© Н.В. Козак, Н.В. Мніх, Л.Ф. Косянчук, Г.М. Нестеренко, Ю.М. Нізельський, 2005