

СИНТЕЗ ПОЛИФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Канд. техн. наук Т. К. Павлушкина (e-mail: tpglass@mail.ru), И. В. Морозова

ОАО "Институт стекла" (Россия, г. Москва)

Синтезированы многокомпонентные пространственно-сшитые полимеры на основе ультрафосфатов с температурой стеклования 123–302 °С. Измерена их гидролитическая устойчивость (скорость потери массы при кипячении в воде), равная 0,0075–0,123 г/мин. Показана корреляция между температурой стеклования полимеров и их водоустойчивостью. Получена количественная зависимость между температурой текучести и температурой стеклования полимеров $t_T = t_C + (25 \div 35)$ °С. Показана принципиальная возможность получения на основе полимерных ультрафосфатов высокотермостойких неорганических термопластов с температурой текучести, варьируемой в широких пределах

Ключевые слова: ультрафосфаты, оксифторированные полимеры, температура стеклования, водоустойчивость, температура текучести, неорганические термопласты

Пространственно-сшитые неорганические полиоксиды, относясь к классу широко распространенных полимеров, обладают по сравнению с органическими полимерами двумя принципиальными преимуществами: исключительной термической стабильностью и неспособностью к окислению и горению [1–5].

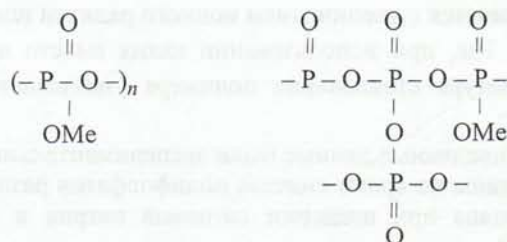
Вместе с тем неорганические полимеры такой природы обладают и чрезвычайно высокими температурами текучести, что существенно затрудняет технологию формования материалов на их основе. Кроме того, этим полимерам свойственна низкая пластичность и ударная вязкость.

Очевидно, что придание неорганическим полимерам низких температур текучести, близких к температурам текучести органических полимеров, при сохранении их термостойкости, позволило бы существенно уменьшить температуру переработки и тем самым получить высокотермостойкий конструкционный термопласт. Кроме того, при таких температурах текучести становится реальным создание композиционных смесей неорганических и органических полимеров, что дает возможность разработки новых конструкционных материалов.

Высокие температуры текучести t_T неорганических полиоксидов (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , силикатные стекла) связаны с двумя причинами: высокой плотностью сшивок трехмерной сетки и сильными межмолекулярными взаимодействиями поляризованных химических связей цепей, имеющих в значительной мере ионный характер.

Однако среди обширного класса неорганических полиоксидов имеются полимеры, обладающие аномально низкими температурами текучести и позволяющие регулированием химической структуры широко варьировать их релаксационные свойства, такие как ультра- и полифосфаты, температура стеклования t_C которых может меняться в весьма широких интервалах [6, 7].

Химическая структура линейных и разветвленных фрагментов каркаса полимера следующая:



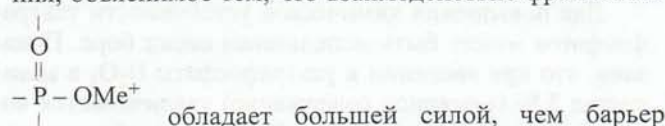
где Me — одновалентный щелочной металл (Li, K, Na).

Вместе с тем имеется еще одна особенность полифосфатов, как и все низкоплавкие неорганические полиоксиды, они обладают низкой водоустойчивостью — склонностью к гидролитическому расщеплению и гигроскопичны, что делает невозможным практическую работу с ними.

Таким образом, возникает проблема синтеза полимеров с приемлемыми температурами стеклования, но обладающих при этом достаточной водоустойчивостью.

Следовательно, прежде чем осуществлять широкий поиск, необходимо обосновать химический состав каркаса полимера, модификация которого могла бы привести к желаемым результатам.

Зависимость температуры стеклования полифосфатных стекол простейшего строения от их химической структуры [7] показывает, что, варьируя соотношения P_2O_5 и Me_2O , можно получить полимеры с очень низкими значениями t_C . При этом был сделан парадоксальный вывод, что увеличение числа сшивок сопровождается уменьшением температуры стеклования, объяснимое тем, что взаимодействие фрагментов



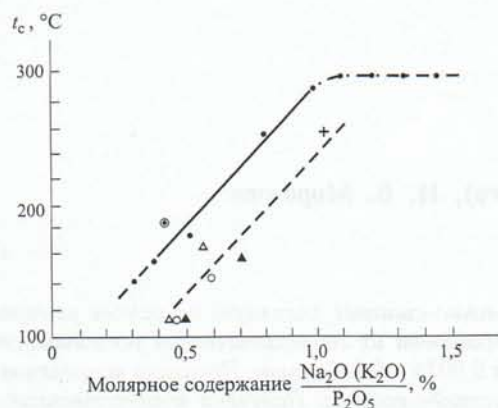


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования полифосфатов от соотношения P_2O_5 и Na_2O (K_2O)

● — натриевые полифосфаты (13); ○ — натриевые полифосфаты (данные авторов); ▲ — калиевые полифосфаты (14); △ — калиевые полифосфаты (7); ○ — калиевые полифосфаты (данные авторов); + — температура плавления K_2HPO_4

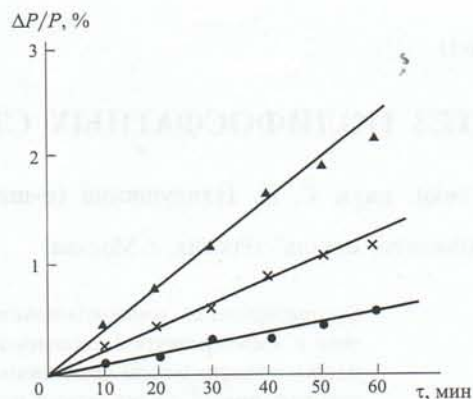


Рис. 2. Типичные зависимости потери массы ультрафосфатов при выдержке в воде ($t = 100^\circ C$)

деполимеризацией фосфатных цепочек и появлением $-B-O-P-$ [8, 9]. Появление мостиковых связей $-B-O-P-$ наиболее полно проявляется при соотношениях $Na_2O/B_2O_3 > 1/3$.

Фторидный эффект

Одним из методов, позволяющих снизить температуру стеклования полифосфатов, является введение атома фтора в структуру сетки, обрывающего полимерную цепь [10, 11]. Обрыв цепи происходит с образованием концевой группы PO_3F . Замена кислорода на атом фтора уменьшает среднюю длину цепи и сопровождается повышением межмолекулярных взаимодействий и увеличением плотности упаковки структуры. И тем не менее обрыв цепи полимера в большей степени влияет на температуру стеклования и в результате приводит к ее снижению.

Эффект щелочноземельных металлов

На многих примерах показано, что введение в полифосфаты оксидов щелочно-земельных металлов MgO , BaO , CaO , а также ZnO даже в больших концентрациях дает возможность получать низкоплавкие ультрафосфаты [6, 7, 12]. При этом химическая устойчивость стекол возрастает.

Введение в фосфатную сетку катионов двухвалентных металлов не только сшивает полимерные цепи, но и уменьшает долю связей-акцепторов протонов O \parallel $-P-O$ за счет перераспределения кратных связей в тетраэдре PO_4 [13].

Наши полимеры синтезированы в водных растворах. Для этого растворы, например, фосфорной кислоты, борной кислоты и солей металлов в процессе перемешивания выпаривали до уменьшения объема раствора до $1/3$ от первоначального. Затем раствор помещали в печь и обрабатывали при $850-900^\circ C$ в течение $0,4-2$ ч. Охлаждали синтезированный полимер в двух режимах: естественное охлаждение при комнатной температуре и медленное охлаждение в печи до $650^\circ C$ с последующим быстрым охлаждением при комнатной температуре. Последний режим был выбран на основании данных, полученных в работе [14],

О \parallel вращения $-P-O$. Кроме того, было показано, что величина t_c зависит от природы щелочного металла и уменьшается с увеличением ионного радиуса иона металла. Так, при использовании калия вместо натрия температура стеклования полимера уменьшается на $\sim 60^\circ C$.

Приведенные данные были экспериментально подтверждены во время синтеза полифосфатов различного состава при введении катионов натрия и калия (рис. 1).

Таким образом, основными компонентами низкоплавких фосфатов могут служить P_2O_5 и K_2O при соотношении $1:0,3 \sim 0,5$, которые обеспечивают минимальные значения t_c .

Существует ряд приемов увеличения химической стабильности и уменьшения их температуры стеклования.

Двухщелочной эффект

Суть метода состоит в использовании как составных компонент полимера одновременно двух одновалентных щелочных металлов. Величина увеличения водоустойчивости полимеров пропорциональна разности ионных радиусов атомов, следовательно, более целесообразно сочетать в синтезе источники ионов натрия и лития.

Показано, что эффект наиболее резко выражен в области суммарной концентрации оксидов металлов $10-17\%$ [8]. В некоторых случаях, в частности на примере борофосфатных полимеров, показано уменьшение t_c полимера при сохранении его водоустойчивости.

Борный эффект

Для повышения химической устойчивости ультрафосфатов может быть использован оксид бора. Показано, что при введении в ультрафосфаты B_2O_3 в количестве 5% (молярное содержание) увеличивается водоустойчивость полимера в 20 раз, что объясняется

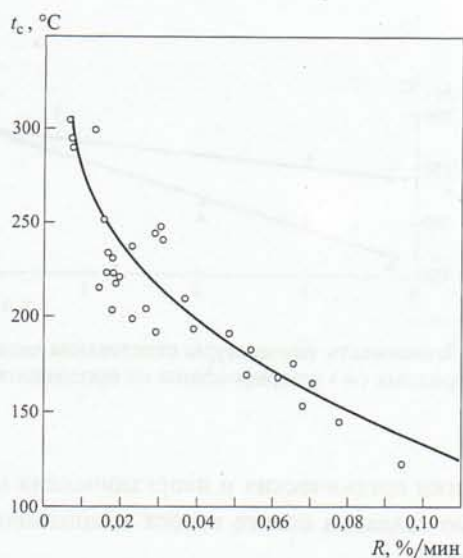


Рис. 3. Корреляция между температурой стеклования ультрафосфатов t_c и скоростью потери их массы R в воде ($t = 100^\circ\text{C}$)

где показано, что при медленном снижении температуры охлаждения t_c полифосфатов уменьшается.

Фторированные полимеры ввиду сильной летучести фтора синтезировали по ступенчатому режиму: $t = 200^\circ\text{C} - 1 \text{ ч}$; $t = 300^\circ\text{C} - 1 \text{ ч}$, $t = 450^\circ\text{C} - 1 \text{ ч}$; $t = 850^\circ - 0,4 \text{ ч}$. Охлаждение осуществляли по второму режиму.

Синтез стекол проводили в графитовых и корундовых тиглях. Термостойкость полимеров определяли методом ДТА. Температуру стеклования полимеров измеряли с помощью сканирующей калориметрии, температуру текучести — термомеханическим методом. Водоустойчивость синтезированных полифосфатов определяли по потере массы образца размером $1 \times 1 \times 1 \text{ см}$ при кипячении его в воде.

Поиск оптимального состава полифосфатов и условий их синтеза осуществляли, основываясь на базовом составе (молярное содержание, %): $\text{P}_2\text{O}_5 - 70$ и $\text{Me}_2\text{O} - 30$ (см. таблицу).

На основании полученных данных были найдены оптимальные составы полимеров и изучены условия их синтеза.

Учитывая, что одним из основных параметров, необходимых для оценки свойств полимеров, является их гидролитическая устойчивость, были измерены скорости растворения ультрафосфатных полимеров в воде при их кипячении (рис. 2) и сделана попытка свя-

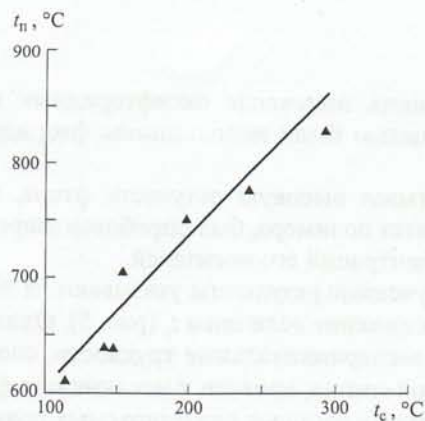


Рис. 4. Зависимость температуры начала потери t_n массы ультрафосфатов (метод ДТА) от их температуры стеклования t_c

зать температуру стеклования полимеров с водоустойчивостью R (рис. 3). Полученная корреляция может объявиться пластификацией полимеров водным раствором исходной смеси и измеряемое значение t_c не отражает релаксационные свойства самих полимеров, что подтверждается потерей массы полимеров при нагреве $> 600^\circ\text{C}$.

Известно, что термическая стабильность самих ультрафосфатов чрезвычайно высока (синтез проводится при $t = 850^\circ\text{C}$) и термическая деструкция может происходить при существенно больших температурах. Поэтому следует считать, что измеряемая потеря массы полимера и ее взаимосвязь с температурой стеклования отражает не термическую стабильность цепи, а энергию взаимодействия водного раствора исходной смеси с каркасом полимера (рис. 4).

Тем не менее полученные значения температуры начала потери массы t_n являются весьма высокими по сравнению со значениями этого параметра, характерными даже для высокотермостойких органических и элементарорганических полимеров.

Полученный опыт также указывает на то, что доведение t_n до 1000°C и более без значительного увеличения их температуры стеклования — реальная задача.

Уже сейчас имеющиеся результаты свидетельствуют о возможности пластификации и эластификации фосфатных полимеров органическими и элементарорганическими полимерами, что открывает широкие возможности в создании композиционных материалов конструкционного назначения.

В качестве одного из приемов снижения температуры стеклования ультрафосфатов была рассмотрена

Таблица. Составы ультрафосфатов

Молярное содержание, %												
P_2O_5	Li_2O	K_2O	Na_2O	B_2O_3	MgO	ZnO	BaO	Al_2O_3	HF	LiF	NaF	MgF_2
Экспериментальные составы												
56–83	2–10	30–35	4–30	4–5	2–25	2,5–30	2–5	25	5–20	2–5	5–20	4–16
Оптимальные составы												
70	10	—	10	5	5	—	—	—	—	—	—	—
70	10	—	10	5	—	5	—	—	—	—	—	—
70	10	—	10	5	—	—	5	—	—	—	—	—

возможность получения оксифторидных полимеров. С этой целью были использованы фториды (см. таблицу).

Учитывая высокую летучесть фтора, затрудняющую синтез полимера, был опробован широкий интервал концентраций его носителей.

Полученные результаты указывают на довольно заметное снижение величины t_c (рис. 5). Однако существенные экспериментальные трудности, сопровождающие такой синтез, привели к исключению фторидов из оптимальных составов синтезируемых полимеров.

Другим важным параметром, характеризующим эксплуатационные свойства конструкционных материалов, является их горючесть.

При постановке задачи и выборе объекта исследования нами априори была рассмотрена возможность использования неорганического полиоксида, принципиально не подвергающегося горению, т. е. быстрому окислению на воздухе.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что выбранный путь получения высокотермостойких полимеров для разработки конструкционных материалов при относительно невысоких температурах переработки является перспективным.

Таким образом, синтезированы многокомпонентные полимерные ультрафосфаты.

Изучены способы регулирования температуры стеклования полифосфатов и показана возможность синтеза полимеров с температурой стеклования, равной 123 – 950 °С.

Измерена температура текучести синтезированных полифосфатов, показано, что

$$t_T = t_c + (25 \div 35) \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Получена корреляция между температурой стеклования полимеров, их гидролитической устойчивостью и температурой начала потери массы при нагревании.

Показана принципиальная возможность получения на основе полимерных ультрафосфатов высокотермостойких неорганических термопластов с температурой текучести, варьируемой в широких пределах (например, равной температуре текучести органических полимеров), что открывает возможности совместной пе-

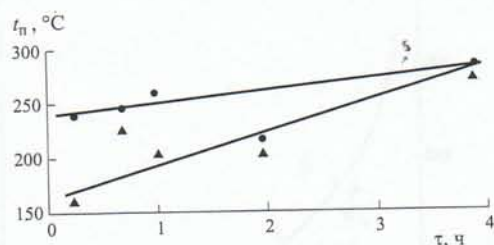


Рис. 5. Зависимость температуры стеклования оксидных (●) и оксифторидных (▲) ультрафосфатов от продолжительности их синтеза

реработки органических и неорганических полимеров с целью создания нового класса композиционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толстогозуов В. Б. Неорганические полимеры. М.: Наука, 1967. 68 с.
2. Неорганические полимеры / под ред. Ф. Стоуна и В. Грэхма. Л.: Химия, 1962. 684 с.
3. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970. 312 с.
4. Сайфуллин Р. С. Физико-химия неорганических полимерных и композиционных материалов. Л.: Химия, 1990. 239 с.
5. Сайфуллин Р. С. Неорганические композиционные материалы. Л.: Химия, 1983. 300 с.
6. Павлушкин Н. М., Журавлев А. К. Легкоплавкие стекла. М.: Энергия, 1970. 144 с.
7. Лазерные фосфатные стекла / под ред. М. Е. Жаботинского. М.: Наука, 1980. 352 с.
8. Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 370 с.
9. Дембовский С. А., Четкина Е. А. Стеклообразование. М.: Наука, 1990. 251 с.
10. Халилев В. Д., Петровская М. Л., Николина Г. П. Закономерности стеклообразования в фосфатных системах, содержащих фтор // Физика и химия стекла. 1975. Т. 1. № 6. С. 508 – 511.
11. Петровский Г. Т., Урусовская Л. Н., Юдин Д. М. Влияние фтора на микроструктуру фосфатных стекол // Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1973. Т. IX. № 9. С. 1615 – 1620.
12. Вртанесян Г. С. Свойства стекол системы Li₂O – ZnO – P₂O₅ // Физика и химия стекла. 1989. Т. 15. № 4. С. 606 – 609.
13. Павлушкин Т. К., Гладушко О. А. Химическая устойчивость бинарных метафосфатных стекол // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13. № 4. С. 606 – 611.
14. Бартенев Г. М. Строение и механические свойства неорганических стекол. М.: Стройиздат, 1966. 216 с.