

ИССЛЕДОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОВ ОКСОНИЕВЫХ И АММОНИЕВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПЕНОПЛАСТОВ

Технологический институт восточноевропейского национального университета им. Владимира Даля,
г. Северодонецк

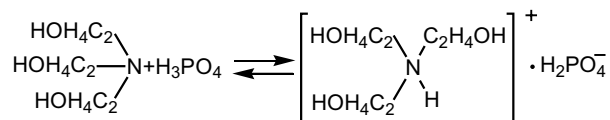
При получении пеноматериалов путем химического вспенивания имеется ряд сложностей связанных с сопоставимостью скоростей газообразования и отверждения полимеров. При отверждении полимера происходит увеличение его молекулярной массы, а, как отмечалось Берлингом [1], необходимо, чтобы увеличение молекулярной массы полимера происходило до того, как начнется выделение газа в системе и скорость выделения газа начнет еще незначительно возрастать. С этой целью были получены новые каталитические системы для отверждения карбамидоформальдегидных пенопластов и исследовано их строение с помощью ИК-спектров.

Отверждение карбамидоформальдегидных олигомеров, т.е. перевод их в неплавкое и нерастворимое состояние, происходит через конденсацию за счет оксиметиленовых групп и образования $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ или $-\text{CH}_2-$ мостиков между атомами азота смолы. Процесс отверждения ускоряется с повышением температуры и в присутствии кислотных катализаторов. Сильные неорганические кислоты ускоряют процесс отверждения, но действуют слишком энергично, резко снижая жизнеспособность самих карбамидных олигомеров. В качестве отвердителей вместо свободных кислот можно использовать соли, которые в условиях переработки разлагаются с выделением кислот, тем самым, увеличивая жизнеспособность карбамидоформальдегидной смолы. Поэтому в качестве таких каталитических систем было предложено использовать оксониевые или аммониевые соединения фосфорной кислоты на основе этиленгликоля (ЭГ) или триэтаноламина (ТЭоА) соответственно.

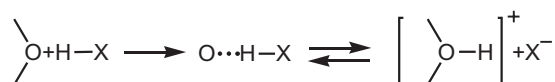
Органические основания, содержащие азот (амины) и кислород (спирты, эфиры и карбонильные соединения), могут вступать в реакцию с минеральными кислотами за счет присоединения протона к неподеленным электронным парам атомов азота или кислорода. В этих случаях образуются, так называемые, ониевые соединения, в которых валентность указанных атомов на единицу больше, чем в исходном веществе. Общее строение аммониевых соединений можно представить следующим образом:



В частности амины образуют соли замещенного аммония:

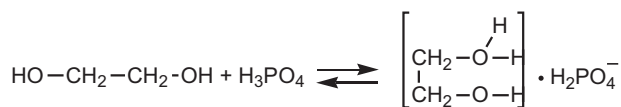


При действии минеральных кислот на такие кислород-содержащие вещества, как: спирты, эфиры, альдегиды или кетоны, в зависимости от структуры этих веществ, могут образовываться либо соединения с водородной связью, либо оксониевые соединения:



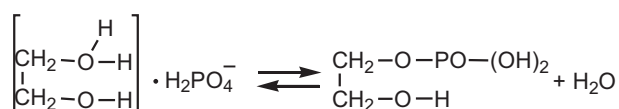
В обоих случаях кислород проявляет основные свойства. Прочность оксониевых соединений зависит от донорной способности атома кислорода [2].

При взаимодействии ЭГ с H_3PO_4 происходит присоединение атома водорода к атому кислорода гидроксильной группы и образуется оксониевое соединение:



Оксониевые соединения спиртов с минеральными кислотами постепенно с выделением воды, особенно при повышении температуры, могут заменять ониевою связь на σ и превращаться в

соответствующие эфиры кислот:



Но для получения эфиров фосфорной кислоты необходима температура около 300°C [3], в отличие от эфиров серной кислоты, которые могут образовываться и при комнатной температуре в течение более длительного времени (более 24 ч) [2], о чем свидетельствует и проведенный спект-

ральный анализ каталитических систем.

Изучение строения каталитических систем проводилось с помощью ИК-спектроскопии. ИК-спектры каталитических систем представлены на рис. 1 и 2.

При изучении ИК-спектров каталитических систем на основе ЭГ и H₃PO₄, приведенных на рис. 1,б, обнаружены полосы поглощения, как соответствующие исходным соединениям, так и не характерные для них (рис. 1,а). Так как реакции образования оксониевых соединений являются равновесными, то в растворе могут присутствовать, как исходные соединения, так и продукты реакции.

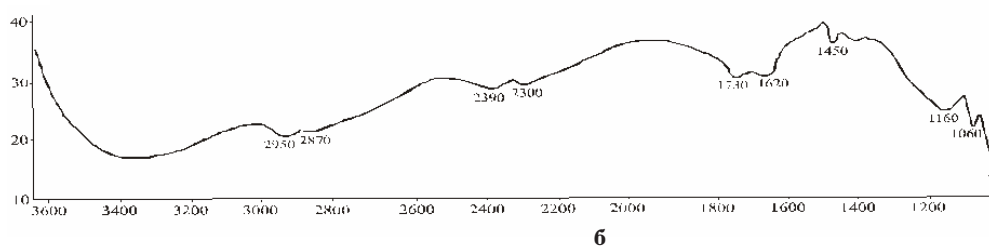
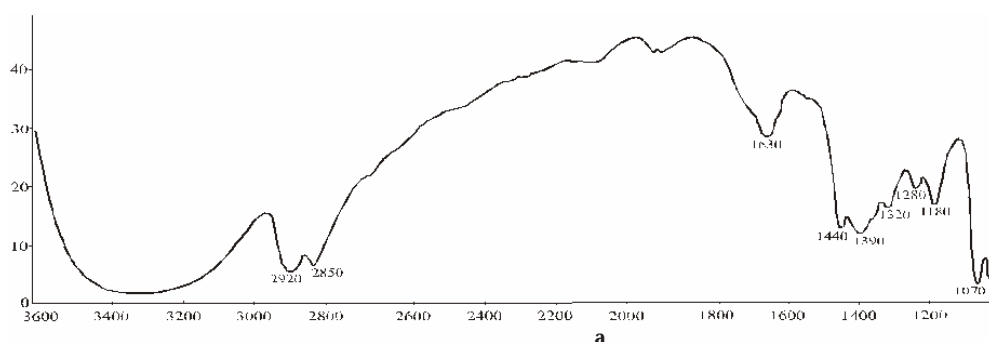


Рис. 1. ИК-спектры: а – этиленгликоля; б – оксониевого соединения на основе этиленгликоля и фосфорной кислоты при модульном соотношении ЭГ:H₃PO₄=1:1

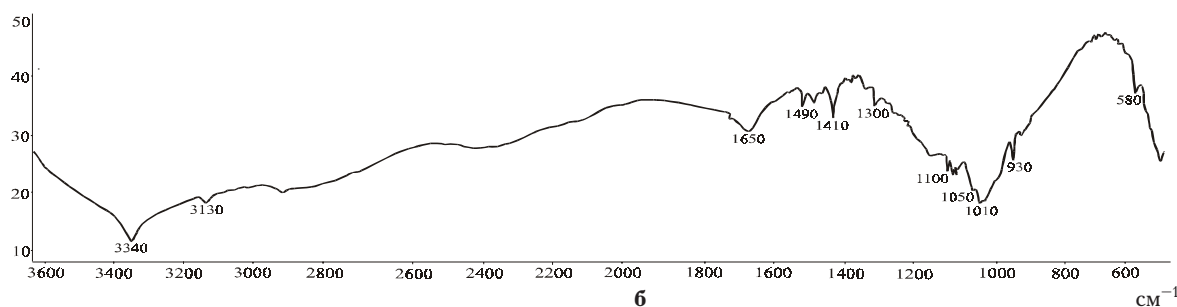
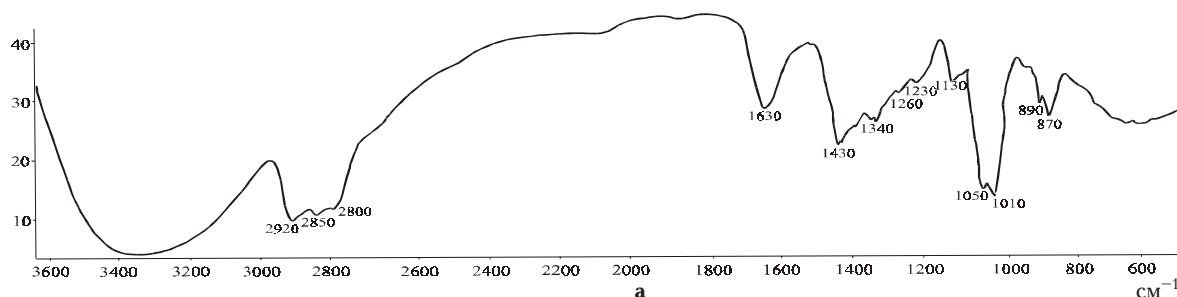


Рис. 2. ИК-спектры: а – триэтаноламина; б – аммониевого соединения на основе триэтаноламина и фосфорной кислоты при модульном соотношении ТЭОА:H₃PO₄=0,5:1,0

При сопоставлении спектров H_3PO_4 и оксониевого соединения обнаружено, что в обоих спектрах наблюдаются полосы поглощения в области $1100\text{--}950\text{ см}^{-1}$, характерные для колебания ионов PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- . Причем для фосфорной кислоты (PO_4^{3-}) этот пик обнаружен при 1000 см^{-1} , а в спектре оксониевого соединения появляется еще и полоса поглощения при 1060 см^{-1} , характерная для ионов H_2PO_4^- . В этой же области наблюдаются колебания связи С—О. Наличие полярной связи С—О вызывает появление интенсивной полосы поглощения в интервале $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, вызванной участием этой группы в скелетных колебаниях; пики обнаружены при 1180 , 1070 , 1020 см^{-1} . Причем, для первичных спиртов наиболее характерно колебание при 1050 см^{-1} . В случае оксониевого соединения, эти колебания менее интенсивны и смещаются в сторону меньших частот (1160 , 1080 см^{-1}), вследствие чего можно предположить образование оксониевого соединения. Появление в спектре оксониевой каталитической системы полосы при 1730 см^{-1} и присутствие полосы при 1620 см^{-1} , (которая в спектре ЭГ проявляется при 1630 см^{-1}), характерных для деформационных колебаний О—Н, соответствующих кристаллизационной воде в гидротированных солях, может свидетельствовать о том, что в системе присутствуют и исходные вещества и оксониевое соединение.

В фосфорных соединениях, содержащих группы $\text{NO}-\text{P}=\text{O}$, водородная связь сильнее, чем в случае карбоновых кислот, и соответствующая полоса колебаний ОН проявляется в области $2700\text{--}2560\text{ см}^{-1}$ (широкая и нерезкая). Такая полоса обнаружена в спектре H_3PO_4 при $2100\text{--}2000\text{ см}^{-1}$, а в спектре оксониевого соединения она смещается в область $2400\text{--}2300\text{ см}^{-1}$.

В спектре этиленгликоля наблюдаются интенсивные полосы в области $1400\text{--}1250\text{ см}^{-1}$, связанные с плоскими деформационными колебаниями группы ОН, характерной для спиртов [4]. В спектре оксониевого соединения интенсивность этих полос снижается (наблюдается небольшой пик при 1430 см^{-1}), что свидетельствует о наличии в системе, как исходного этиленгликоля, так и оксониевого соединения. На основании всего выше сказанного, можно сделать вывод, что при взаимодействии этиленгликоля с фосфорной кислотой при комнатной температуре образуется оксониевое соединение. При хранении такое соединение не переходит в соответствующий эфир фосфорной кислоты [4], о чем свидетельствует отсутствие интенсивных полос поглощения около 1030 см^{-1} , характерных для связи Р—О—С.

При изучении ИК-спектров каталитических систем на основе ТЭоА и H_3PO_4 , приведенных на рис. 2,б, обнаружены полосы поглощения, свидетельствующие об образовании солевого соеди-

нения. При сопоставлении спектров ТЭоА (рис. 2,а) и аммониевой каталитической системы обнаружены значительные различия в этих спектрах, позволяющие утверждать, что в составе каталитических систем содержатся как исходные вещества, так и аммониевое соединение, так как реакция образования аммониевого соединения является равновесной.

Появление специфических полос поглощения в ИК-спектрах аминов связано с колебаниями связей N—H и C—N, которые проявляются в областях $3500\text{--}3300$, $1650\text{--}1500$, $1360\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. Так, в области высоких частот $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, характерной для валентных колебаний связей N—H, у третичных аминов (ТЭоА) соответствующих полос поглощения нет. У ТЭоА в этой области наблюдается поглощение спиртовых групп ОН.

Так как реакция образования аммониевого соединения имеет равновесный характер, то в спектре аммониевой каталитической системы на фоне колебаний ОН групп в высокочастотной области появляются две полосы поглощения в области 3340 , 3130 см^{-1} , характерные для солей третичных аминов $\equiv^+\text{N}-\text{H}$, т.к. солеобразование вызывает сильное изменение полос поглощения аминогрупп.

Подобно гидроксильной группе, аминогруппа склонна к ассоциациям, к образованию меж- и внутримолекулярных водородных связей. При этом полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям N—H, смещаются в сторону низких частот, поэтому в спектре ТЭоА колебания групп N—H проявляются в области $2920\text{--}2800\text{ см}^{-1}$. В спектре аммониевого соединения этих полос нет, что свидетельствует об образовании аммониевого соединения. Поглощение в областях $1650\text{--}1500$ и $960\text{--}650\text{ см}^{-1}$ определяется деформационными колебаниями аминогруппы, о чем свидетельствует наличие таких полос в обоих спектрах: при 1630 см^{-1} и $890\text{--}870\text{ см}^{-1}$ в спектре ТЭоА и при 1650 , 930 см^{-1} в спектре аммониевого соединения. Полосы деформационных колебаний аминогруппы в солях смещены в сторону более высоких частот по сравнению с соответствующими полосами свободных аминов. Деформационные колебания метиленовой группы, соединенной с электроакцептором $\text{a}^+\text{N}-$, находятся в области $1440\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, т.е. существенно снижены. Такая полоса наблюдается у ТЭоА при частоте 1430 см^{-1} . А при переходе от амина к его соли появляются новые полосы поглощения в области $1450\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ (служат указанием на наличие группировки $-\text{CH}_2-\text{N}=\text{}$), что наблюдается в спектре каталитической системы, где появляются полосы поглощения при 1490 , 1470 , 1410 см^{-1} , и вместе с тем исчезают полосы поглощения в области $1260\text{--}1230\text{ см}^{-1}$, наблюдаемые в спектре ТЭоА, характерные для групп $-\text{C}-\text{N}$ в алифатических аминах. В области $1130\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ проявляются по-

лосы поглощения в обоих спектрах, характерные для валентных колебаний $\text{C}-\text{OH}$. Однако, в спектре ТЭоА они более интенсивны, чем в спектре аммониевого соединения. В спектре каталитической системы наблюдаются полосы поглощения при $1100-1080 \text{ см}^{-1}$ (которые отсутствуют в спектре ТЭоА), характерные для колебаний ионов H_2PO_4^- .

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что в результате реакции ЭГ с H_3PO_4 и ТЭоА с H_3PO_4 при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$ получаются оксониевые соединения. Об этом также свидетельствуют опубликованные в литературе данные [2].

Многие исследователи [4–6] при изучении ИК-спектров фосфорорганических соединений наблюдали полосу средней интенсивности в области $1260-1250 \text{ см}^{-1}$, которая обусловлена валентными колебаниями $\text{P}=\text{O}$. Частота валентных колебаний зависит, главным образом, от электроотрицательности замещающих групп, а поэтому при наличии сильно электроотрицательных заместителей эта частота может смещаться в сторону увеличения. Наличие заместителей, обладающих минимальной электроотрицательностью, таких как атомы углерода или водорода, присоединенных непосредственно к атому фосфора, может привести к тому, что частота колебаний будет смещаться в сторону уменьшения, даже выходя за нижний предел указанного интервала частот.

Полоса поглощения $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ (алкил) обнуруется примерно около 1030 см^{-1} и очень интенсивна. У соединений с более длинными углеводородными цепями алкильных радикалов частота поглощения несколько меньше и достигает в предельных случаях 950 см^{-1} при условии, что в молекулу не входит атом фтора или другие электроотрицательные заместители. Полоса валентных колебаний группы OH связи $\text{P}-\text{OH}$ имеет вполне характерную частоту; так диффузная полоса поглощения наблюдается в области $2700-2560 \text{ см}^{-1}$, исчезновение ее — согласно [6], результат образования солевого соединения.

Различными исследователями [4–6] изучено большое количество неорганических и органических соединений, содержащих связи $\text{P}-\text{H}$ (фосфорных кислот, моно- и диэфиров, фосфонатов, полифосфатов) и у всех у них в области $2440-2350 \text{ см}^{-1}$ обнаружены резкие полосы поглощения средней интенсивности. Полосы валентных колебаний связи $\text{P}-\text{H}$ проявляются в этой области. Соединения, содержащие группировку HPO_4^{2-} поглощают в области $1070-1050 \text{ см}^{-1}$, а H_2PO_4^- — в области $1090-1030 \text{ см}^{-1}$.

Из многочисленных опубликованных в литературе данных [4–6] следует, что для подавляющего большинства фосфорорганических соединений обнаружена очень интенсивная полоса поглощения около 980 см^{-1} . Эта полоса у алкилфосфатов соответствует симметричным валентным колебаниям групп $\text{P}-\text{OR}$, а потому аналогична полосе поглощения 980 см^{-1} ионного фосфатного радикала [4].

Таким образом, проведенные исследования ИК-спектров каталитических систем на основе оксониевых соединений фосфорной кислоты подтверждают предполагаемое их строение, что согласуется с литературными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А.А., Шутков Ф.А. Упрочненные газонаполненные пластмассы. — М.: Химия, 1980. — 232 с.
2. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. — Л.: Химия, 1968. — 710 с.
3. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. — М.: Химия, 1977. — С.29-33.
4. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. — М.: Высш. шк., 1971. — 238 с.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. — М.: Мир, 1965. — 214 с.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: Химия, 1963. — 178 с.

Поступила в редакцию 13.12.2011