

Г. Л. КРУЛЬ, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ, А. Ф. СЕЛЕВИЧ

ТЕРМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{PO}_3$

Настоящая работа является продолжением систематического изучения термического взаимодействия соединений металлов с полифосфатом аммония NH_4PO_3 (ПФА). Основной целью этих исследований является разработка эффективных способов получения известных и поиск новых двойных аммонийсодержащих конденсированных фосфатов – перспективных огнеретардантов полимерных композиций на основе полиамида-6 [1–3]. В ходе проводимых экспериментов также отслеживается влияние различных факторов (температура реакции, соотношение реагентов в исходной смеси, время реагирования, природа металлсодержащего реагента и др.) на состав соединений, кристаллизующихся в расплаве ПФА. Кроме того, обязательным этапом является исследование термического разложения синтезированных двойных аммонийсодержащих фосфатов, поскольку их термическая стабильность является важной характеристикой, определяющей возможность использования вещества в качестве специальной добавки к полимеру (она должна быть выше температуры переработки соответствующего термопластика).

В данной работе рассматривается возможность получения двойных конденсированных фосфатов меди в реакциях с ПФА. Следует отметить, что к настоящему времени в литературе описаны только два представителя этой группы соединений: циклооктафосфат $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ и полифосфат $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$, полученные взаимодействием основного карбоната меди(II) с $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при 300 °С [4, 5]. Использование ПФА в качестве фосфатсодержащего реагента при получении этих соединений может не только упростить методику, но и дает шанс для синтеза новых соединений семейства (как это было в случае двойных аммонийсодержащих фосфатов бария, никеля, магния, кальция и др. [6]).

Цель данной работы – установление оптимальных условий получения двойных аммонийсодержащих фосфатов меди в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{PO}_3$, а также изучение их термического разложения в интервале температур 30–600 °С.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных реагентов использовали оксид меди(I) Cu_2O ч. и полифосфат аммония NH_4PO_3 (Exflaim 201). Исходные смеси с мольным соотношением $\text{Cu}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 6, 1 : 10$ и $1 : 16$ помещали в

фарфоровые или стеклоуглеродные тигли и выдерживали при температуре 300 и 400 °С в течение заданного промежутка времени (температурный режим выбран на основании результатов исследований аналогичных систем [7–9]). Контроль взаимодействия веществ осуществляли визуально с помощью микрокристаллооптического (микроскоп ERGAVAL, Carl Zeiss, Германия) и/или рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр HZG 4A, CuK_α -излучение, Ni-фильтр). При необходимости синтезированные фосфаты отмывали от избытка фосфатов аммония и полифосфорных кислот водой или ацетоном и сушили на воздухе.

Термическое разложение полученных конденсированных фосфатов изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ), используя синхронный термоанализатор NETZSCH STA449 Jupiter, Германия. Кривые ДСК и ТГ регистрировали в интервале температур 30–600 °С со скоростью нагрева 10 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем рассмотреть результаты исследований взаимодействия в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{PO}_3$, следует отметить, что в изученной системе нами установлено образование нового соединения. Кристаллы этого фосфата имеют форму скошенных призм и хорошо растворимы в воде, что мало характерно для конденсированных фосфатов, получаемых кристаллизацией из высокотемпературных расплавов. Идентификации и изучению свойств нового соединения будет посвящено отдельное исследование. Для удобства в настоящей работе оно обозначено как X-фаза.

Результаты поэтапного исследования кристаллических продуктов взаимодействия в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ при 300 и 400 °С при различных соотношениях компонентов и времени проведения реакции представлены в табл. 1 и 2 соответственно. Как следует из приведенных данных, в системе кристаллизуются четыре фосфата меди: X-фаза, циклооктафосфат $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$, полифосфат $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$ и средний циклотетрафосфат $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. При 300 °С взаимодействие начинается с образования X-фазы, которая присутствует в смесях длительное время во всем диапазоне соотношений реагентов. По истечении 15 часов в смеси с соотношением 1 : 6 отмечается образование циклотетрафосфата $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$, который легко может быть отделен от остаточных количеств X-фазы промыванием водой благодаря хорошей растворимости последней. В смеси с соотношением $\text{Cu}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{PO}_3 = 1 : 10$ кристаллизуется полифосфат $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$, который может быть выделен в чистом виде. В смеси с большим избытком ПФА образуется смесь двойных фосфатов. Конечным кристаллическим продуктом при 300 °С во всем изученном диапа-

зоне соотношений реагентов является циклотетрафосфат $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. В целом в системе при $300\text{ }^\circ\text{C}$ с увеличением времени взаимодействия и избытка ПФА отмечается тенденция к последовательной кристаллизации соединений в ряду:

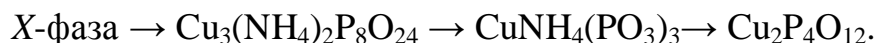


Таблица 1

Состав кристаллических фосфатов в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ при $300\text{ }^\circ\text{C}$

Время, ч	Соотношение $\text{Cu}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{PO}_3$		
	1 : 6	1 : 10	1 : 16
1	X-фаза	X-фаза	NH_4PO_3
2	X-фаза	X-фаза	X-фаза
6	X-фаза	X-фаза	X-фаза
15	X-фаза, $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$	X-фаза, $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$	X-фаза
30	X-фаза, $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$	$\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$	$\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$, $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$
50	X-фаза, $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$	$\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$	$\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$, $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$
100	$\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$, $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$, $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

Таблица 2

Состав кристаллических продуктов в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ при $400\text{ }^\circ\text{C}$

Время, ч	Соотношение $\text{Cu}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{PO}_3$		
	1 : 6	1 : 10	1 : 16
0,5	Cu_2O	Cu_2O	Cu_2O
1	Cu_2O	Cu_2O	Cu_2O
2	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
4	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

При $400\text{ }^\circ\text{C}$ взаимодействие в смесях во всем диапазоне соотношений реагентов происходит быстро и завершается кристаллизацией циклотетрафосфата $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ уже через 2 ч. При этом не удалось зафиксировать образование ни одного двойного фосфата.

В табл. 3 приведены оптимальные условия получения двойных фосфатов меди, определенные на основании данных табл. 1.

Таблица 3

Условия получения двойных фосфатов меди

Соединение	Соотношение $\text{Cu}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{PO}_3$	t, $^\circ\text{C}$	Время, ч
$\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$	1 : 6	300	30
$\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$	1 : 10	300	30

На рис. 1 и 2 приведены данные синхронного термического анализа за $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ и $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$ соответственно. Судя по кривым ДСК и ТГ, оба вещества начинают разлагаться выше 400°C с потерей аммиака и воды. При этом в конденсированной фазе образуется кристаллический $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ и расплав полифосфорных кислот.

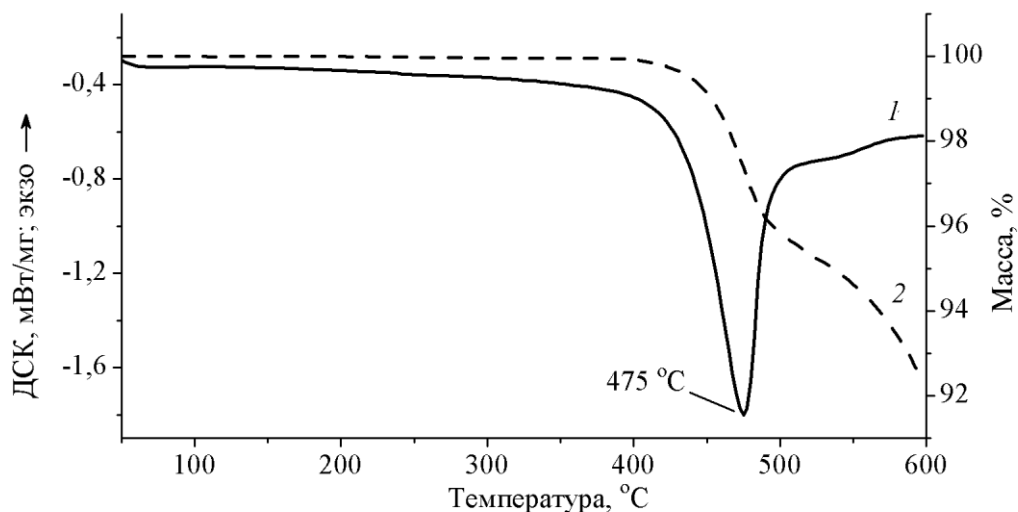


Рис. 1. Кривые ДСК (1) и ТГ (2) $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$

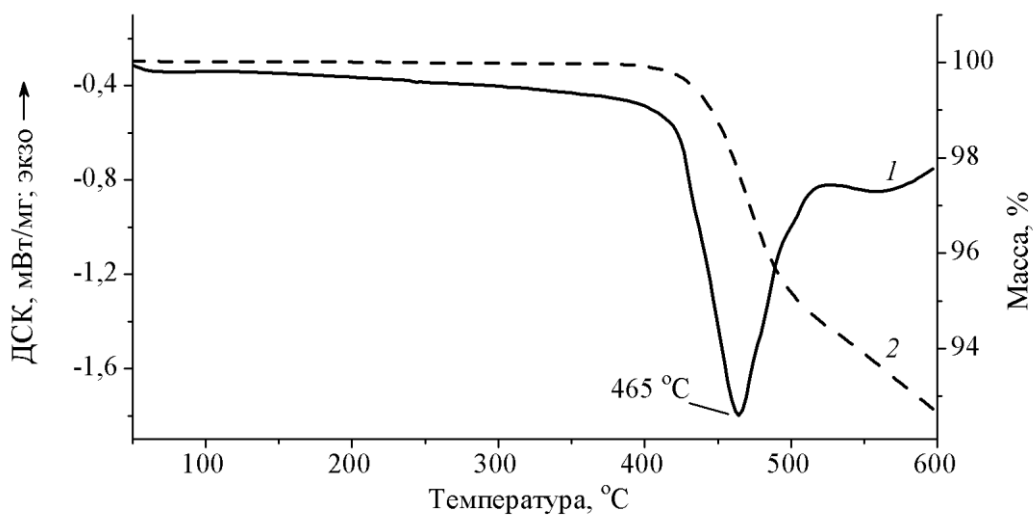


Рис. 2. Кривые ДСК (1) и ТГ (2) $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$

Поскольку и $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$, и $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$ характеризуются высокой термостабильностью, оба вещества могут быть использованы в качестве специальных добавок при получении композиций на основе полиамида-6, рабочая температура переработки которого составляет 250°C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования термического взаимодействия в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ определены оптимальные условия получения двойных аммонийсодержащих конденсированных фосфатов $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ и $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$. Изучение термического разложения синтезированных двойных циклотрифосфата и полифосфата меди-аммония показало, что, благодаря высокой термической стабильности, они могут быть использованы в качестве специальных добавок при получении композиций на основе полиамида-6.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Levchik G. F., Levchik S. V., Selevich A. F. et al.* // Fire Retardancy of Polymers. The Use of Intumescence. Cambridge (UK): Royal Chem. Soc. 1998. P. 280–289.
2. *Duquesne S., Le Bras M., Bourbigot S., Delobel R.* // Phosphorus Res. Bull. 1999. Vol. 10. P. 88–93.
3. *Krul G. L., Balabanovich A. I., Lesnikovich A. I., Selevich A. F.* // The 6th International Symposium on Inorganic Phosphate Materials: Book of abstracts. La Rochelle, France. 2008. P. I–15.
4. *Tranqui D., Laiigt M., Guitel J. C.* // Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr. 1969. T. 92. P. 329–334.
5. *Laiigt M., Guitel J. C.* // Z. Kristallogr. 1975. Bd. 141. S. 203–216.
6. *Selevich A. F., Grushevich E. V., Ivashkevich L. S. et al.* // Phosphorus Res. Bull. 2005. Vol. 19. P. 228–233.
7. *Грушевич Е. В., Селевич А. Ф., Лесникович А. И.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2004. Вып. 1. С. 16–24.
8. *Грушевич Е. В., Селевич А. Ф., Ивашкевич Л. С., Лесникович А. И.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2004. Вып. 2. С. 45–50.
9. *Селевич А. Ф., Круль Г. Л., Лесникович А. И.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2006. Вып. 1. С. 172–175.