

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  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  (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(II)  $\text{Cu}_2\text{O}$  ч. и полифосфат аммония  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  (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,  $\text{CuK}_\alpha$ -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 термogrавиметрии (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 ч 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 диапазоне соотношений реагентов является циклотетрафосфат  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ . В целом в системе при 300 °С с увеличением времени взаимодействия и избытка ПФА отмечается тенденция к последовательной кристаллизации соединений в ряду:

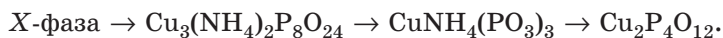


Таблица 1

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

| 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                                 | $\text{NH}_4\text{PO}_3$                                                             |
| 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      | $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ ,<br>$\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$ , $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ | $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$   | $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$                                                 |

Таблица 2

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

| Время, ч | Соотношение $\text{Cu}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{PO}_3$ |                                      |                                      |
|----------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|          | 1 : 6                                                      | 1 : 10                               | 1 : 16                               |
| 0,5      | $\text{Cu}_2\text{O}$                                      | $\text{Cu}_2\text{O}$                | $\text{Cu}_2\text{O}$                |
| 1        | $\text{Cu}_2\text{O}$                                      | $\text{Cu}_2\text{O}$                | $\text{Cu}_2\text{O}$                |
| 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 °С взаимодействие в смесях во всем диапазоне соотношений реагентов происходит быстро и завершается кристаллизацией циклотетрафосата  $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  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 $\text{Cu}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{PO}_3$ | $t$ , °С | 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  $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$  и  $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$  соответственно. Судя по кривым ДСК и ТГ, оба вещества начинают разлагаться выше 400 °С 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.

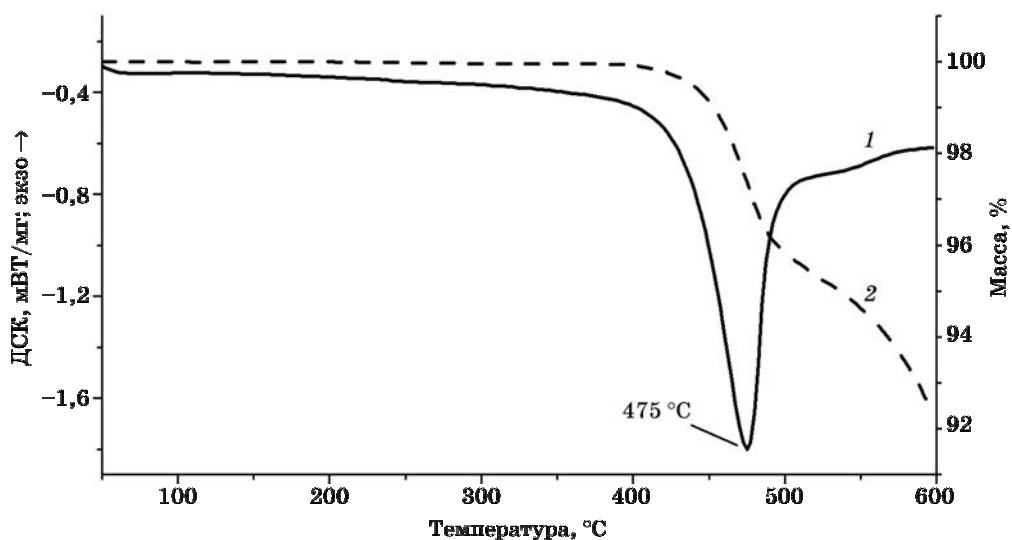


Рис. 1. Кривые ДСК (1) и ТГ (2)  $\text{Cu}_3(\text{NH}_4)_2\text{P}_8\text{O}_{24}$

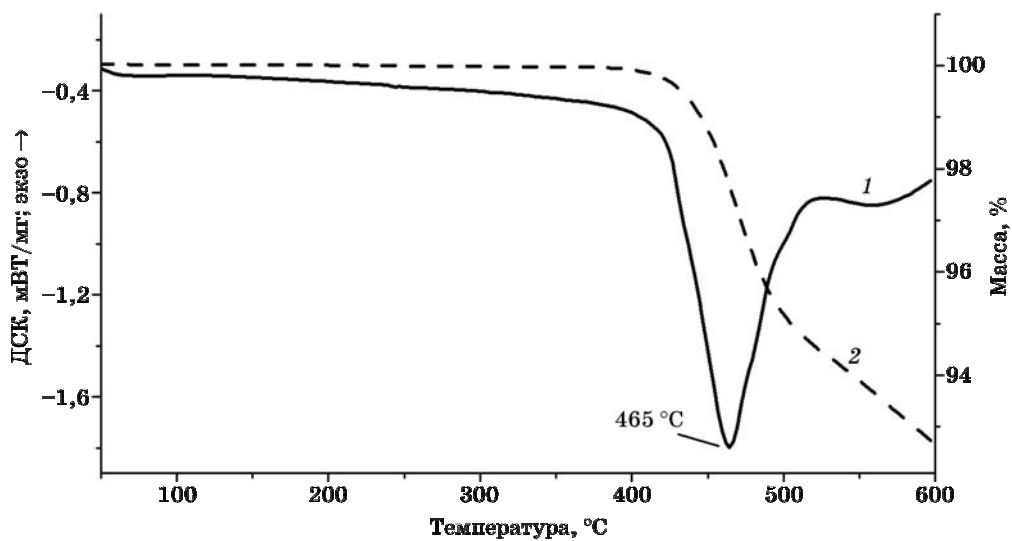


Рис. 2. Кривые ДСК (1) и ТГ (2)  $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$

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 6<sup>th</sup> International Symposium on Inorganic Phosphate Materials: Book of abstracts. La Rochelle, France. 2008. P. 1—15.
4. *Tranqui D., Laugt M., Guitel J. C.* // Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr. 1969. T. 92. P. 329—334.
5. *Laugt 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. 3. С. 172—175.