

Белорусский государственный университет  
химический факультет



Магистерская диссертация на  
тему:  
**ДВОЙНЫЕ ПОЛИФОСФАТЫ МЕДИ-ДИАММОНИЯ:  
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА  
В ПОЛИАМИДЕ-6**

Выполнила: Круль Галина Леонидовна

Руководитель: ст.н.с. Селевич А.Ф.



# Структура работы

## Введение:

- Актуальность проблемы
- Цель работы

## Методика:

- Объекты исследования
- Идентификация соединений

## Результаты:

Анализ нерастворимого полифосфата  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$

- химический анализ
- ИК спектр
- кристаллографические характеристики

Анализ гидратированного полифосфата меди-диаммония  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- химический анализ
- кривые ДГ и ДСК
- ИК спектр

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

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

- Результаты поэтапного исследования кристаллических продуктов взаимодействия в системе  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{PO}_3$  при 300 °С - Результаты поэтапного исследования кристаллических продуктов взаимодействия в системе  $\text{NH}_4\text{PO}_3$  при 400 °С - Условия получения фосфатов меди в реакциях с ПФА

- Влияние фосфатов никеля на огнестойкость полиамидных композиций

## Выводы:



# Двойные конденсированные фосфаты металла-аммония

- $(M^{II})NH_4(PO_3)_3$
- $(M^{II})(NH_4)_2(PO_3)_4$
- $(M^{III})NH_4(PO_3)_4$
- $(M^{III})(NH_4)_2(PO_3)_5$
- $(M^{IV})(NH_4)_2P_4O_{13}$





## Известные конденсированные фосфаты состава $(M^{II})(M^I)_2(PO_3)_4$

Катион $M^I$	Катион $M^{II}$													
	Be	Cu	Mg	Cu	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca	Hg	Sr	Pb	Ba
Li	–	–	–	–	–	–	–	1	2	–	3	–	–	–
Na	–	–	4	5	–	–	–	–	–	–	–	9	–	–
Ag	–	–	–	5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
K	?	5	5	5	5	5	–	–	6	9	–	9	7, 9	–
Tl	–	–	6	–	–	5	–	–	5	–	–	9	9	–
NH <sub>4</sub>	–	–	6	–	6	5	–	6	6	6	–	9	9	–
Rb	–	6	8	–	6	6	–	–	6	6	–	9	9	–
Cs	–	–	–	8	–	–	–	6	6	–	–	–	–	–

### Кристаллографические данные основных структурных типов фосфатов состава $(M^{II})(M^I)_2(PO_3)_4$

Структурный тип	Сингония	Простр. группа	z	Примеры
1	Ромбическая	Pmcl	4	MnLi <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
2	Орторомбическая	Pnam	4	CdLi <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
3	Моноклиная	P2 <sub>1</sub> /c	4	HgLi <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
4	Орторомбическая	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	12	MgNa <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
5	Моноклиная	Cc	4	CdTi <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
6	Моноклиная	P2 <sub>1</sub> /n	4	CaRb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
7	Орторомбическая	Pbca	8	PbK <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
8	Моноклиная	P2 <sub>1</sub> /a	4	MgRb <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
9	Тетрагональная	I	2	PbTi <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub>



# Цель работы:

- ПОИСК НОВЫХ ДВОЙНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ фосфатов меди-диаммония в системе оксид никеля – полифосфат аммония
- установление оптимальных условий синтеза двойных полифосфатов меди-аммония
- тестирование полученных соединений в качестве огнеретардантов в композициях на основе полиамида-6

# Объекты исследования:



Исходные реагенты:

- $\text{Cu}_2\text{O}$  ч.
- $\text{NH}_4\text{PO}_3$  Exflaim 201, Китай

Соотношение компонентов:



Температура взаимодействия:

300 и 400 °C

# Идентификация соединений



- Рентгенофазовый анализ (дифрактометр HZG 4A,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\text{Cu}$ -фильтр) (анализ рентгенограмм порошковых образцов выполняли с помощью программы TREOR90)
- Микрорентгенооптический анализ (микроскоп ERGAVAL, Carl Zeiss, Германия)
- ИК спектроскопия (Thermo Nicolet Avatar FTIR 330)
- Бумажная хроматография
- Химический анализ:
  - Р – фотокалориметрия;
  - Сu – комплексонометрия;
  - N – метод Кьельдаля
- Совмещенный термический анализ (термоанализатор STA 449 Jupiter, NETZSCH, Бавария).



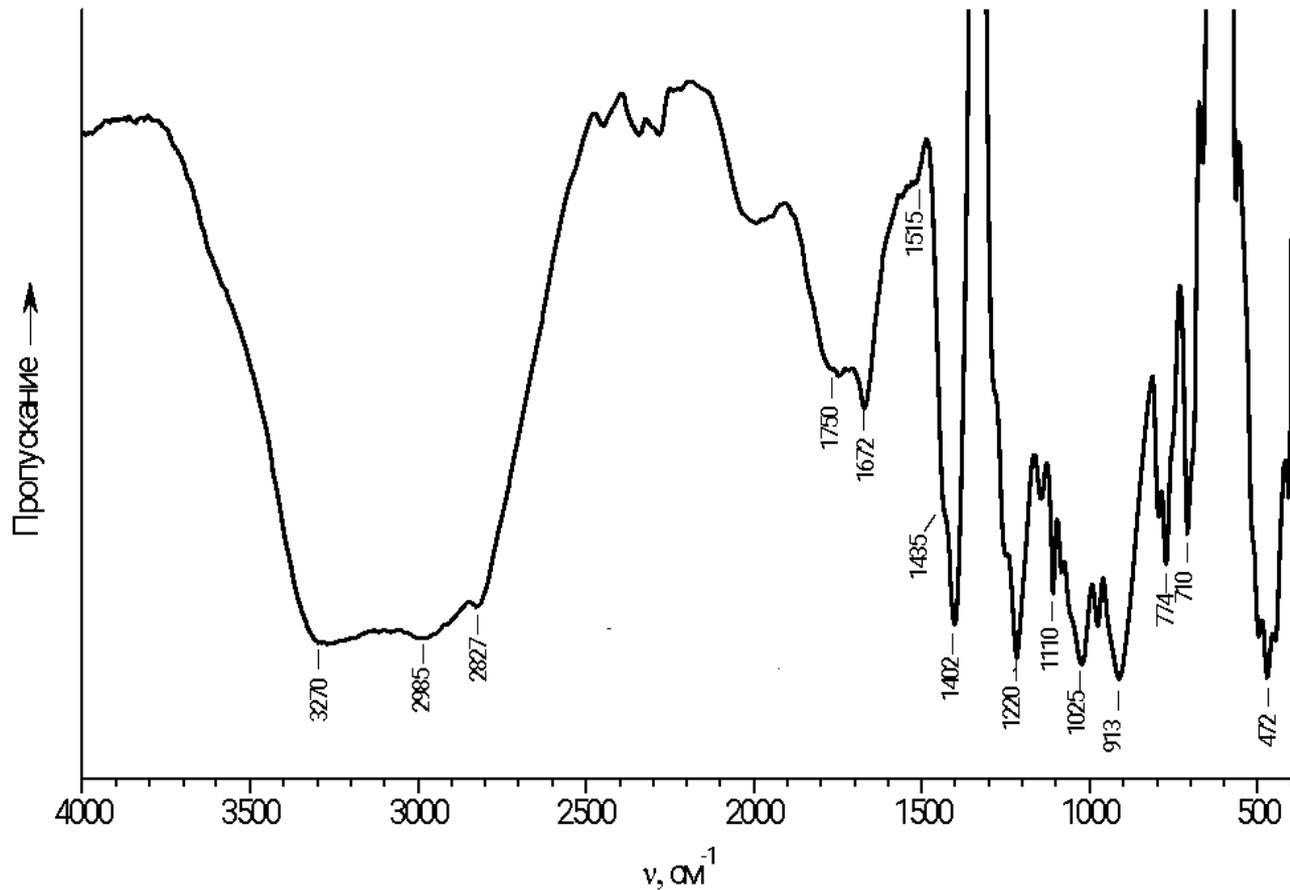


Химический анализ нерастворимого полифосфата  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$

Компонент	Определено, масс. %	Рассчитано, масс %
Cu	14,2	14,29
NH <sub>3</sub>	8,3	8,29
P	30,3	30,17



# ИК спектр нерастворимого полифосфата $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$





# Кристаллографические характеристики соединений

состава  $M(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$  (пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z=4$ )

Соединение	r, Å	Параметры элементарной ячейки				
		a, Å	b, Å	c, Å	β, град	V, Å <sup>3</sup>
$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	0,69	11,188(3)	12,702(2)	7,729(2)	101,40(2)	1076,7
$\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	0,72	11,233(6)	12,738(5)	7,761(4)	101,32(5)	1089,0
$\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	0,745	11,22(4)	12,80(5)	7,720(5)	101,00(5)	1988,3
$\text{Mn}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	0,83	11,30(4)	12,99(5)	7,839(5)	101,50(5)	1127,6
$\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	0,95	11,34(4)	13,20(5)	7,879(5)	101,48(5)	1155,8
$\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$	1,00	11,412(4)	13,372(8)	7,935(4)	101,73(3)	1185,6

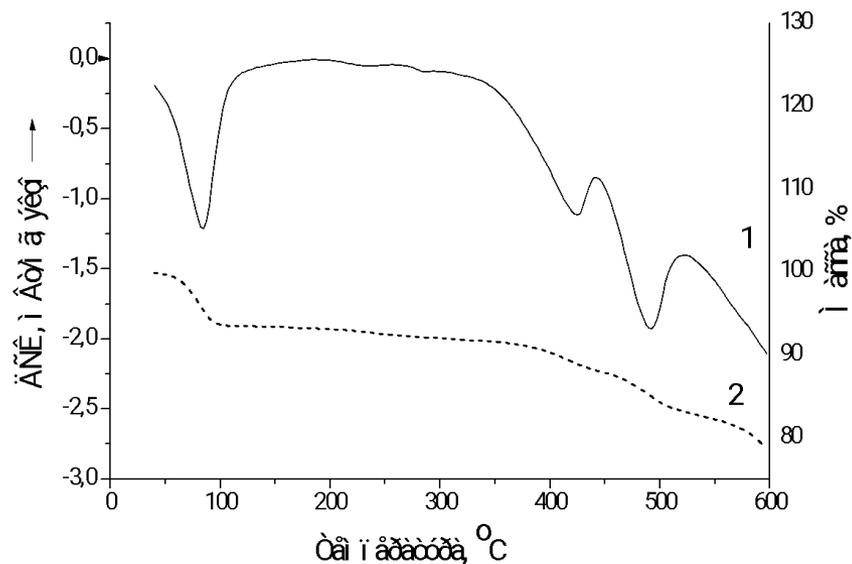


## Химический анализ гидратированного полифосфата меди-диаммония



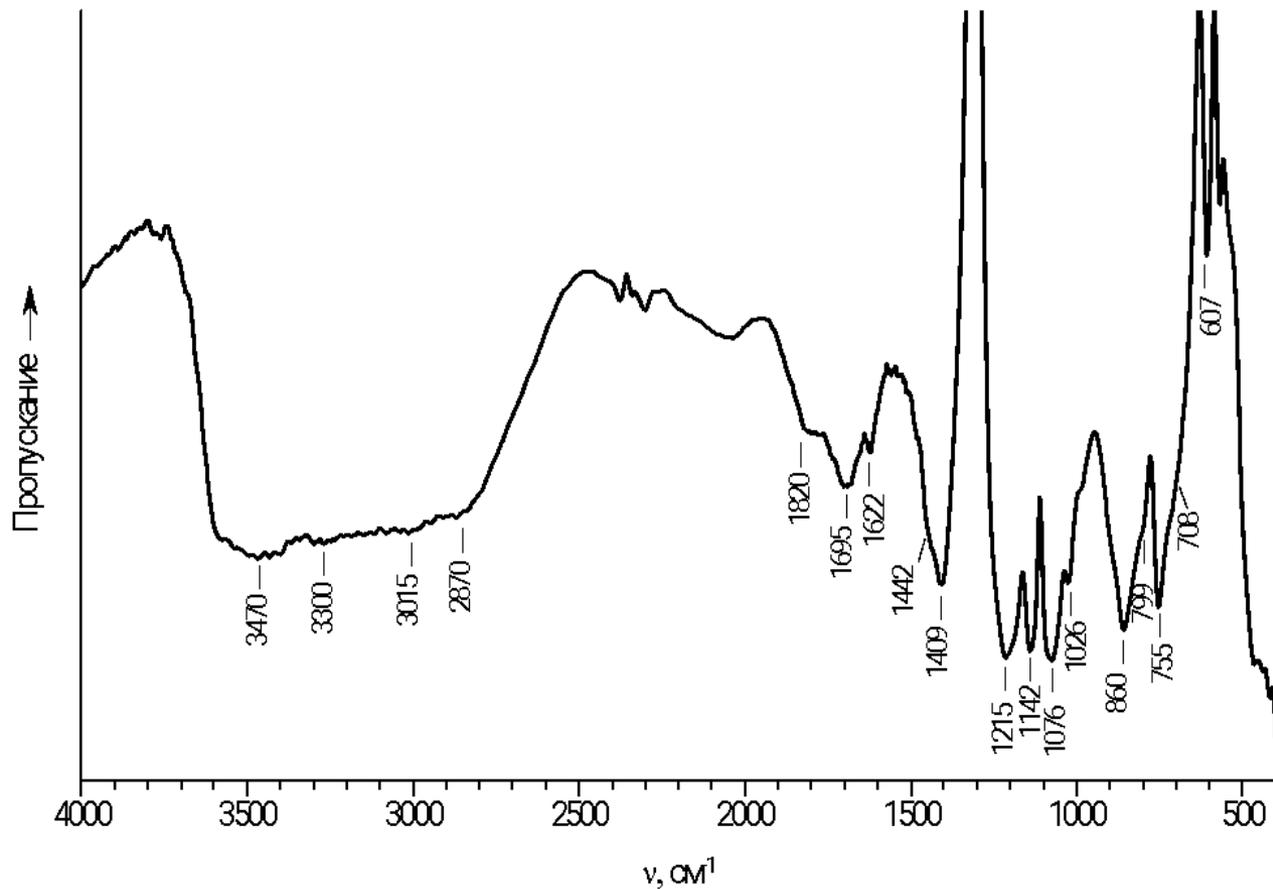
Компонент	Определено, масс. %	Рассчитано, масс %
Cu	13,2	13,14
NH <sub>3</sub>	7,6	7,62
P	27,6	27,74
H <sub>2</sub> O	8,0	8,07

# Кривые ДСК (1) и ТГ (2) $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$





# ИК спектр $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



# 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 $\text{CuO} : \text{NH}_4\text{PO}_3$		
	1:3	1:5	1:8
1	<i>Аморфная фаза</i>	$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4 - \text{II}$ r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$	$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4 - \text{II}$
2	$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4 - \text{II}$ r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$	$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4 - \text{II}$ r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ o- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$
6	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ o- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_{4\text{k}}$
15	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ o- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ o- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ o- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$
30	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ o- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_{4\text{k}}$	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ o- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_{4\text{k}}$	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ o- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_{4\text{k}}$
50	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ o- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ o- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ o- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
100	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	o- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	o- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$

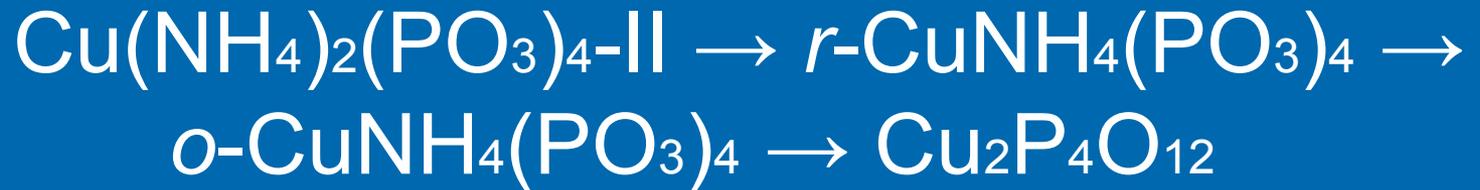


# Состав кристаллических фосфатов в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{PO}_3$ при $400\text{ }^\circ\text{C}$

Время, ч	Соотношение $\text{CuO} : \text{NH}_4\text{PO}_3$		
	1:3	1:5	1:8
0,5	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4 - \text{II}$	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4 - \text{II}$
1	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$
2	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ o- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$	r- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ o- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$
4	o- $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_4$ $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
8	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$



Результаты поэтапного исследования  
кристаллических продуктов взаимодействия в  
системе  $\text{Cu}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{PO}_3$



# Условия получения фосфатов меди в реакциях с ПФА

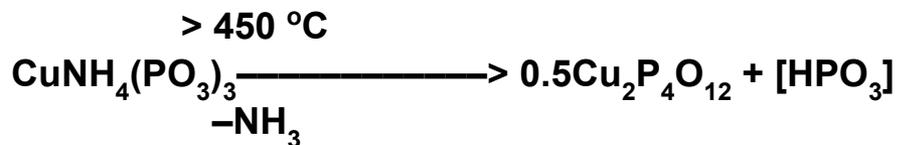
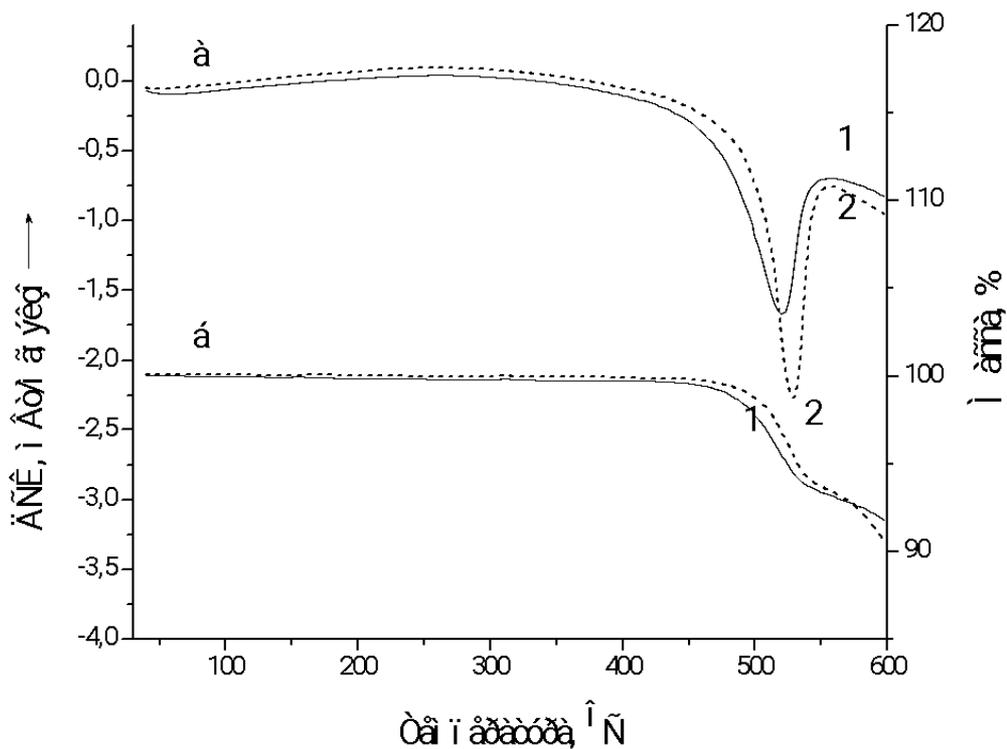


Соединение	Соотношение $\text{CuO} : \text{NH}_4\text{PO}_3$	$t, ^\circ\text{C}$	Время, ч
$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4\text{-II}$	1 : 8	300	1
$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4\text{-I}$	1 : 4	250	25
$r\text{-CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$	1 : 3	300	6
$o\text{-CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$	1 : 3	400	3
$\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$	1 : 5	400	4

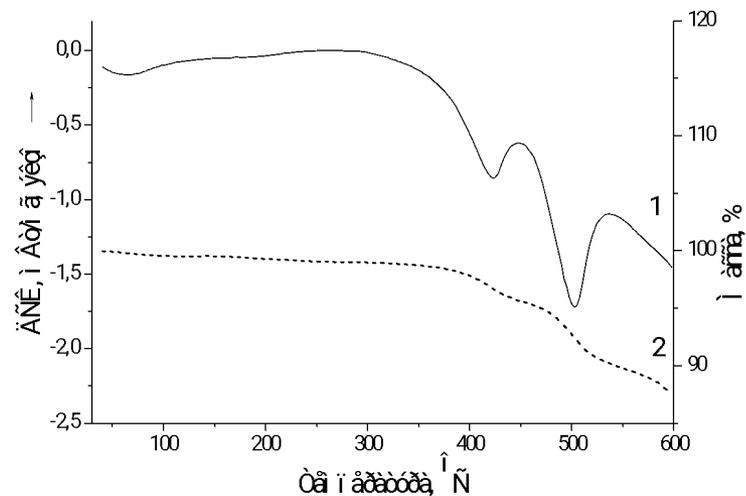
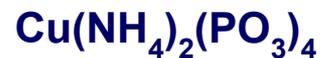
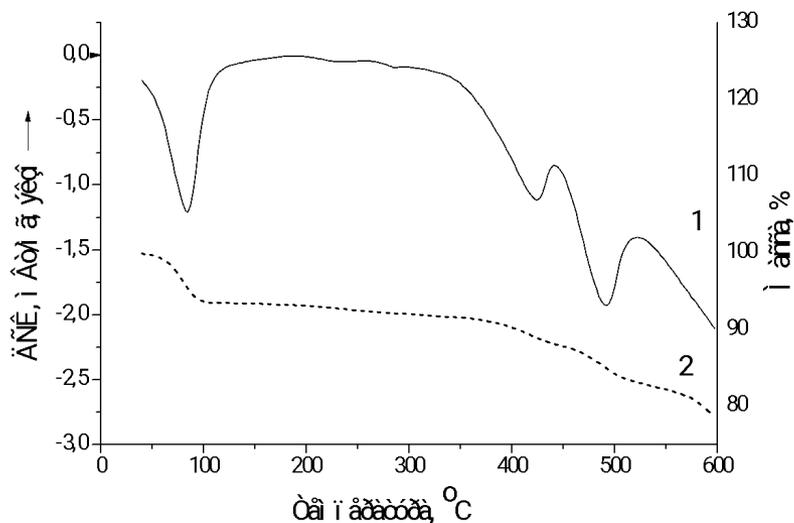


# Кривые ДСК (а) и ТГ (б)

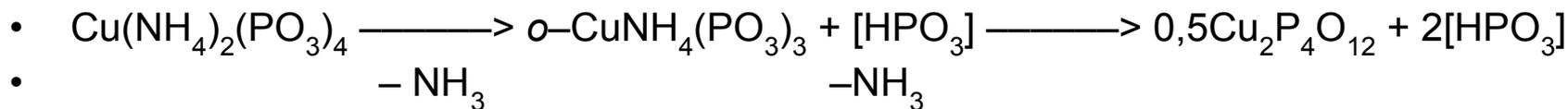
$r\text{-CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$  (1) и  $o\text{-CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$  (2)



## Кривые ДСК (1) и ТГ (2)



350–450 °C



# Влияние фосфатов никеля на огнестойкость полиамидных КОМПОЗИЦИЙ

№	Компонент	Содержание, масс. %	Категория стойкости к горению
1	r-CuNH <sub>4</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	25	–
2	o-CuNH <sub>4</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	25	–
3	Cu(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -I	25	ПВ-2
4	Cu(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -II	25	ПВ-1
5	Cu(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -II	20	ПВ-2
6	Cu(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -II	30	ПВ-0

# Выводы:

- Исследовано взаимодействие оксида меди с полифосфатом аммония при 300 и 400 °С.
- Определены условия кристаллизации двух известных модификаций (ромбоэдрической и орторомбической) двойного полифосфата меди-аммония  $\text{CuNH}_4(\text{PO}_3)_3$
- Установлено образование двух новых двойных полифосфатов меди-диаммония: моноклинного  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4$  (пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 11,188(3) \text{ \AA}$ ;  $b = 12,702(2) \text{ \AA}$ ;  $c = 7,729(2) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 101,40(2)^\circ$ ) и водорастворимого  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{PO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , идентификация которых выполнена с помощью РФА, ХА, совмещенного термического анализа, бумажной хроматографии, ИК спектроскопии
- На основании установленных закономерностей кристаллизации соединений в расплаве полифосфата аммония разработан универсальный способ получения конденсированных фосфатов меди, согласно которому, варьируя соотношение реагентов в исходной смеси, температуру и продолжительность взаимодействия, можно получать любые конденсированные фосфаты меди
- Показано, что синтезированные двойные полифосфаты меди-диаммония термически устойчивы до 300 °С, что позволяет использовать их при получении полиамидных композиций
- Установлено, что огнезащитные свойства гидратированного полифосфата меди-диаммония обеспечивают возможность получения трудногорючих композиций на основе полиамида-6 класса ПВ-0

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

