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 $Cu(NH_4)_2(PO_3)_4$

- химический анализ
- ИК спектр
- кристаллографические характеристики

Анализ гидратированного полифосфата меди-диаммония $Cu(NH_4)_2(PO_3)_4 \cdot 2H_2O$

- химический анализ
- кривые ДГ и ДСК
- ИК спектр

- Состав кристаллических фосфатов в системе $Cu_2O–NH_4PO_3$ при 300 ºС
- Состав кристаллических фосфатов в системе $Cu_2O–NH_4PO_3$ при 400 ºС
- Результаты поэтапного исследования кристаллических продуктов взаимодейсвия в системе - Результаты поэтапного исследования кристаллических продуктов взаимодейсвия в системе NH_4PO_3 - 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_4	–	–	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	Pmcn	4	$MnLi_2(PO_3)4$
2	Орторомбическая	Pnam	4	$CdLi_2(PO_3)_4$
3	Моноклинная	$P2_1/c$	4	$HgLi_2(PO_3)_4$
4	Орторомбическая	$P2_12_12_1$	12	$MgNa_2(PO_3)$
5	Моноклинная	Cc	4	$CdTl_2(PO_3)_4$
6	Моноклинная	$P2_1/n$	4	$CaRb_2(PO_3)_4$
7	Орторомбичесая	Pbca	8	$PbK_2(PO_3)_4$
8	Моноклинная	$P2_1/a$	4	$MgRb_2(PO_3)_4$
9	Тетрагональная	I	2	$PbTl_2P_4O_{12}$

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:

- Cu_2O ч.
- NH_4PO_3 Exflaim 201, Китай

Соотношение компонентов:

Cu_2O :NH_4PO_3 = 1:3; 1:5, 1:8

Температура взаимодействия:

300 и 400 ^oC

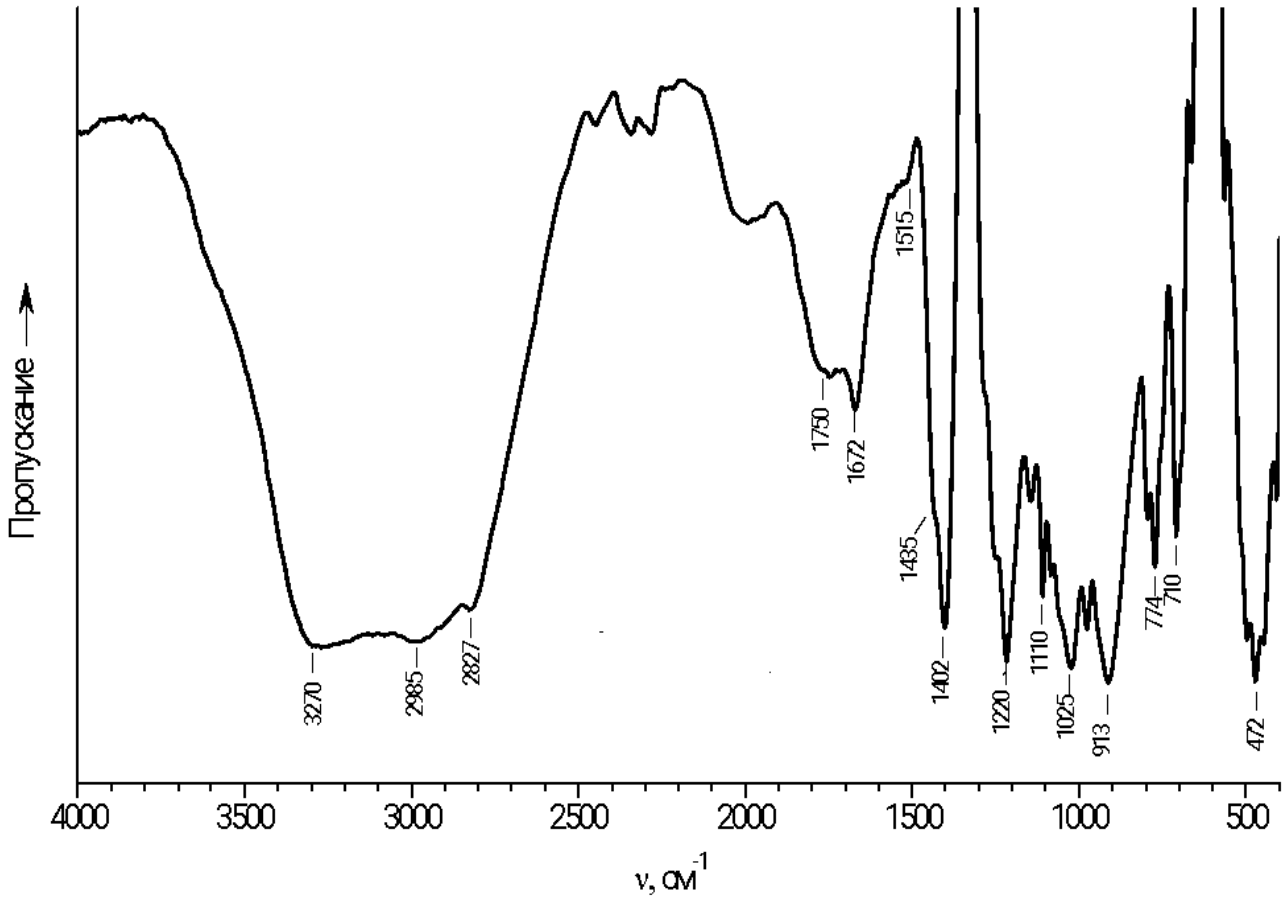
Идентификация соединений

- Рентгенофазовый анализ (дифрактометр HZG 4A, Cu*K*α–излучение, Cu–фильтр) (анализ рентгенограмм порошковых образцов выполняли с помощью программы TREOR90)
- Микрокристаллооптический анализ (микроскоп ERGAVAL, Carl Zeiss, Германия)
- ИК спектроскопия (Thermo Cucolet Avatar ITIR 330)
- Бумажная хроматография
- Химический анализ:
  P – фотокалориметрия;
  Cu – комплексонометрия;
  N – метод Кьельдаля
- Совмещенный термический анализ (термоанализатор STA 449 Jupiter, NETZSCH, Бавария).

Химический анализ нерастворимого полифосфата $Cu(NH_4)_2(PO_3)_4$

Компонент	Определено, масс.%	Рассчитано, масс %
Cu	14,2	14,29
NH_3	8,3	8,29
P	30,3	30,17

ИК спектр нерастворимого полифосфата $Cu(NH_4)_2(PO_3)_4$



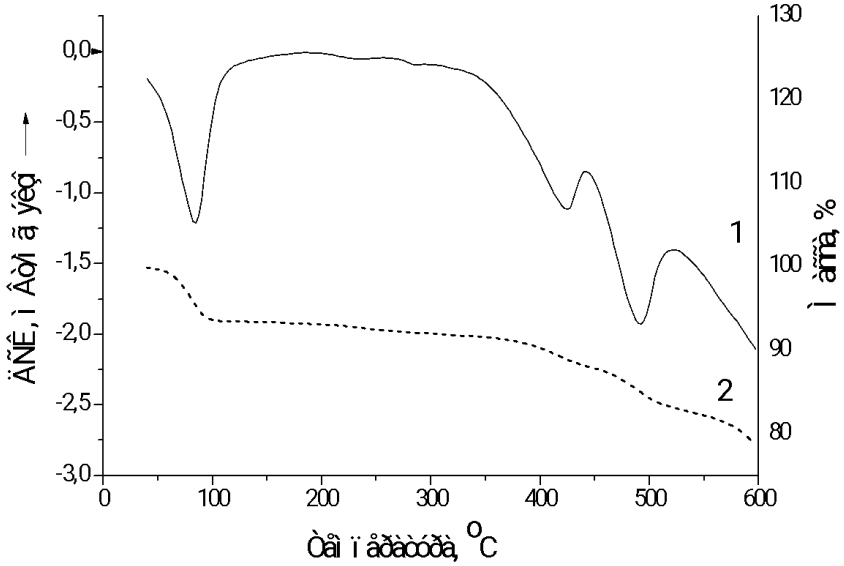
Кристаллографические характеристики соединений состава $M(NH_4)_2(PO_3)_4$ (пр. гр. $P2_1/n$, Z=4)

Соединение	r, Å	Параметры элементарной ячейки				
		a, Å	*b*, Å	*c*, Å	β, град	V, Å^3
$Cu(NH_4)_2(PO_3)_4$	0,69	11,188(3)	12,702(2)	7,729(2)	101,40(2)	1076,7
$Mg(NH_4)_2(PO_3)_4$	0,72	11,233(6)	12,738(5)	7,761(4)	101,32(5)	1089,0
$Co(NH_4)_2(PO_3)_4$	0,745	11,22(4)	12,80(5)	7,720(5)	101,00(5)	1988,3
$Mn(NH_4)_2(PO_3)_4$	0,83	11,30(4)	12,99(5)	7,839(5)	101,50(5)	1127,6
$Cd(NH_4)_2(PO_3)_4$	0,95	11,34(4)	13,20(5)	7,879(5)	101,48(5)	1155,8
$Ca(NH_4)_2(PO_3)_4$	1,00	11,412(4)	13,372(8)	7,935(4)	101,73(3)	1185,6

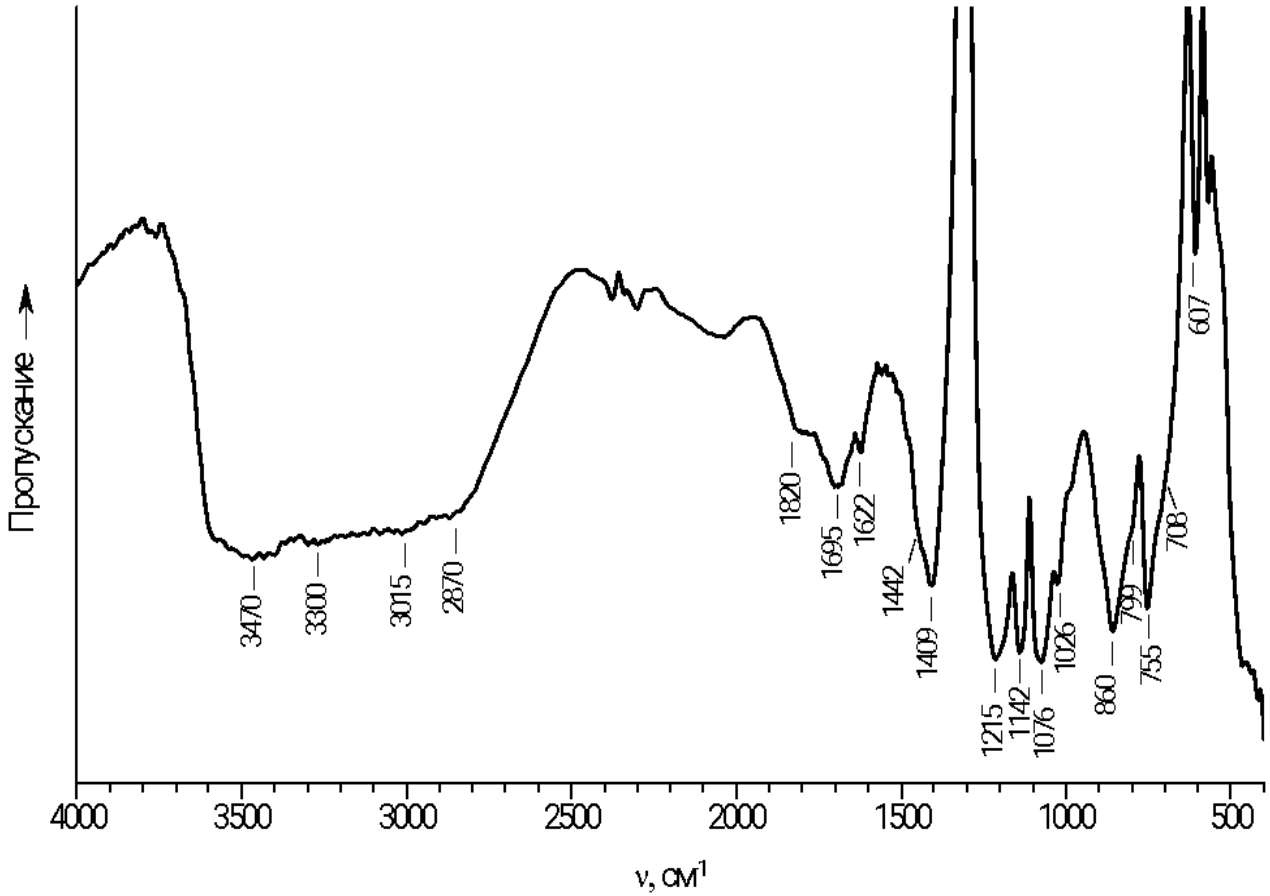
Химический анализ гидратированного полифосфата меди-диаммония $Cu(NH_4)_2(PO_3)_4 \cdot 2H_2O$

Компонент	Определено, масс.%	Рассчитано, масс %
Cu	13,2	13,14
NH_3	7,6	7,62
P	27,6	27,74
H_2O	8,0	8,07

Кривые ДСК (1) и ТГ (2) $Cu(NH_4)_2(PO_3)_4 \cdot 2H_2O$



ИК спектр $Cu(NH_4)_2(PO_3)_4 \cdot 2H_2O$



Состав кристаллических фосфатов в системе Cu_2O–NH_4PO_3 при 300 ºС

Время, ч	Соотношение CuO : NH4PO3		
	1:3	1:5	1:8
1	*Аморфная фаза*	$Cu(NH_4)_2(PO_3)_4$ – II r- $CuNH_4(PO_3)_4$	$Cu(NH_4)_2(PO_3)_4$ – II
2	$Cu(NH_4)_2(PO_3)_4$ – II r- $CuNH_4(PO_3)_4$	$Cu(NH_4)_2(PO_3)_4$ – II r- $CuNH_4(PO_3)_4$	r- $CuNH_4(PO_3)_4$ o- $CuNH_4(PO_3)_4$
6	r- $CuNH_4(PO_3)_4$	r- $CuNH_4(PO_3)_4$	r- $CuNH_4(PO_3)_4$ o- $CuNH_4(PO_3)_{4k}$
15	r- $CuNH_4(PO_3)_4$ o- $CuNH_4(PO_3)_4$	r- $CuNH_4(PO_3)_4$ o- $CuNH_4(PO_3)_4$	r- $CuNH_4(PO_3)_4$ o- $CuNH_4(PO_3)_4$
30	r- $CuNH_4(PO_3)_4$ o- $CuNH_4(PO_3)_{4k}$	r- $CuNH_4(PO_3)_4$ o- $CuNH_4(PO_3)_{4k}$	r- $CuNH_4(PO_3)_4$ o- $CuNH_4(PO_3)_{4k}$
50	r- $CuNH_4(PO_3)_4$ o- $CuNH_4(PO_3)_4$ $Cu_2P_4O_{12}$	r- $CuNH_4(PO_3)_4$ o- $CuNH_4(PO_3)_4$ $Cu_2P_4O_{12}$	r- $CuNH_4(PO_3)_4$ o- $CuNH_4(PO_3)_4$ $Cu_2P_4O_{12}$
100	$Cu_2P_4O_{12}$	o- $CuNH_4(PO_3)_4$ $Cu_2P_4O_{12}$	o- $CuNH_4(PO_3)_4$ $Cu_2P_4O_{12}$

Состав кристаллических фосфатов в системе Cu_2O–NH_4PO_3 при 400 ºС

Время, ч	Соотношение CuO : NH_4PO_3		
	1:3	1:5	1:8
0,5	r- $CuNH_4(PO_3)_4$	r- $CuNH_4(PO_3)_4$ $Cu(NH_4)_2(PO_3)_4$ – II	r- $CuNH_4(PO_3)_4$ $Cu(NH_4)_2(PO_3)_4$ – II
1	r- $CuNH_4(PO_3)_4$	r- $CuNH_4(PO_3)_4$	r- $CuNH_4(PO_3)_4$
2	r- $CuNH_4(PO_3)_4$ o- $CuNH_4(PO_3)_4$	r- $CuNH_4(PO_3)_4$	r- $CuNH_4(PO_3)_4$ o- $CuNH_4(PO_3)_4$
4	o- $CuNH_4(PO_3)_4$ $Cu_2P_4O_{12}$	$Cu_2P_4O_{12}$	$Cu_2P_4O_{12}$
8	$Cu_2P_4O_{12}$	$Cu_2P_4O_{12}$	$Cu_2P_4O_{12}$

Результаты поэтапного исследования кристаллических продуктов взаимодействия в системе Cu_2O – NH_4PO_3

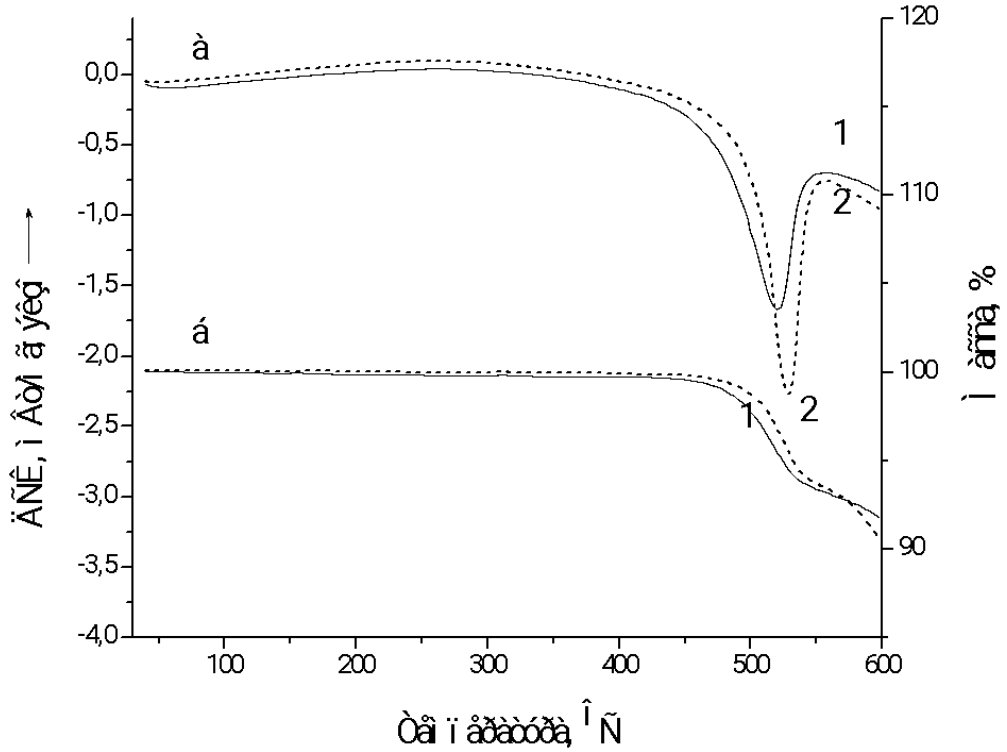
$Cu(NH_4)_2(PO_3)_4$-II $\rightarrow$ *r*-$CuNH_4(PO_3)_4$ $\rightarrow$ *o*-$CuNH_4(PO_3)_4$ $\rightarrow$ $Cu_2P_4O_{12}$

Условия получения фосфатов меди в реакциях с ПФА

Соединение	Соотношение $CuO : NH_4PO_3$	t, °C	Время, ч
$Cu(NH_4)_2(PO_3)_4$–II	1 : 8	300	1
$Cu(NH_4)_2(PO_3)_4$–I	1 : 4	250	25
r–$CuNH_4(PO_3)_3$	1 : 3	300	6
o–$CuNH_4(PO_3)_3$	1 : 3	400	3
$Cu_2P_4O_{12}$	1 : 5	400	4

Кривые ДСК (а) и ТГ (б)

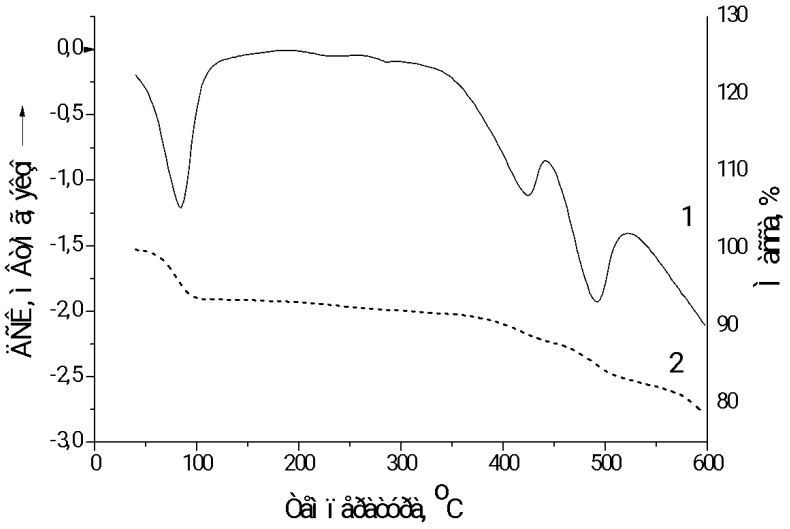
r–$CuNH_4(PO_3)_3$ (1) и *o*–$CuNH_4(PO_3)_3$ (2)



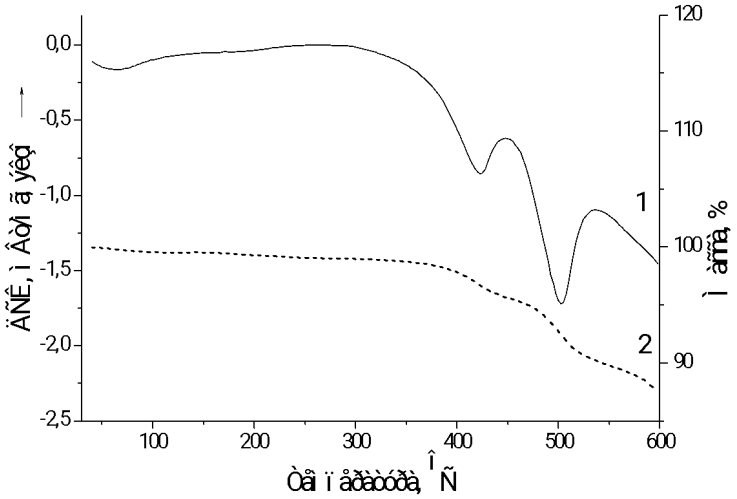
$$CuNH_4(PO_3)_3 \xrightarrow[-NH_3]{> 450\ ^oC} 0.5Cu_2P_4O_{12} + [HPO_3]$$

Кривые ДСК (1) и ТГ (2)

$Cu(NH_4)_2(PO_3)_4 \cdot 2H_2O$



$Cu(NH_4)_2(PO_3)_4$



- $Cu(NH_4)_2(PO_3)_4 \xrightarrow[-NH_3]{350–450\ °C} o\text{–}CuNH_4(PO_3)_3 + [HPO_3] \xrightarrow[-NH_3]{450–550\ °C} 0{,}5Cu_2P_4O_{12} + 2[HPO_3]$
-

Влияние фосфатов никеля на огнестойкость полиамидных композиций

№	Компонент	Содержание, масс. %	Категория стойкости к горению
1	r–$CuNH_4(PO_3)_3$	25	–
2	o–$CuNH_4(PO_3)_3$	25	–
3	$Cu(NH_4)_2(PO_3)_4$–I	25	ПВ-2
4	$Cu(NH_4)_2(PO_3)_4$-II	25	ПВ-1
5	$Cu(NH_4)_2(PO_3)_4$-II	20	ПВ-2
6	$Cu(NH_4)_2(PO_3)_4$-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 $CuNH_4(PO_3)_3$
- Установлено образование двух новых двойных полифосфатов меди−диаммония: моноклинного $Cu(NH_4)_2(PO_3)_4$ (пр. гр. $P2_1/n$, a = 11,188(3) Å; b = 12,702(2) Å; c = 7,729(2)Å; β = 101,40(2)º) и водорастворимого $Cu(NH_4)_2(PO_3)_4 \cdot 2H_2O$, 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