

М. И. КУЗЬМЕНКОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, И. Т. БУРАЯ

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИЙФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМООБРАБОТКИ

(БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С. М. КИРОВА)

В различных отраслях промышленности широкое применение нашли фосфатные связующие, получаемые частичной нейтрализацией фосфорной кислоты окислами или гидроокисями некоторых металлов [1]. Наиболее важными среди них являются алюмофосфатные связующие [2].

Система  $MgO - P_2O_5 - H_2O$  в этом отношении также представляет интерес, поскольку ранее [3] было установлено, что ряд соединений проявляет резко выраженные вяжущие свойства.

Имеющиеся в литературе публикации ограничиваются в основном сведениями по получению магнийфосфатных цементов и вяжущих веществ на основе фосфатов магния [1, 3—5].

Такого рода грубодисперсные вяжущие вещества мало пригодны для получения на их основе клеев и специальных обмазок. В связи с этим возникла необходимость синтеза и исследования магнийфосфатных связующих, хорошо растворимых в воде и различных органических растворителях.

Магнийфосфатные связующие с соотношением  $MgO:P_2O_5=(6-11):1$  получали растворением  $Mg(OH)_2$  квалификации «ч.д.а.» в термической фосфорной кислоте марки «ч.д.а.» плотностью  $1,716 \text{ г/см}^3$  с последующей поликонденсацией раствора [6]. Температуру процесса поликонденсации, найденную экспериментально и равную  $210-220^\circ C$ , поддерживали в течение 30 минут для более полной отгонки воды.

Полученная таким образом связка светло-коричневого цвета имеет вязкость 0,3—0,4 пуаз и «срок жизни» 4—5 суток.

Исходные магнийфосфатные связующие растворяли в безводном ацетоне и исследовали методом восходящей бумажной хроматографии [7]. Хроматографирование проводили на немецкой бумаге F11.

Продукты термообработки магнийфосфатного связующего отмывали ацетоном от свободной фосфорной кислоты, полноту отмывки проверяли по индикатору — бромкрезоловому зеленому. Ацетонные вытяжки исследовали методом бумажной хроматографии, а отмывые осадки продуктов термообработки — методами ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализов.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-14А в области  $650-2000 \text{ см}^{-1}$ . Образцы для анализа готовили прессованием с КВг, концентрация магнийфосфатов в них составляла 0,5 вес. %.

Рентгенограммы продуктов термообработки магнийфосфатных связующих получали на дифрактометре УРС-50ИМ с медным антикатодом и никелевым фильтром.

Методом бумажной хроматографии установлено, что анионный состав полупродуктов магнийфосфатных связующих, полученных при  $100^\circ C$  (рис. 1а) после полного растворения  $Mg(OH)_2$ , при варьировании соотношения  $MgO:P_2O_5$  не изменяется и полупродукты содержат только ортофосфатный анион.

Поликонденсация связующего при  $210-220^\circ C$  приводит к усложнению анионного состава продуктов, что подтверждается наличием на хроматограмме пирозосфатных анионов и старта, свидетельствующего о присутствии высокомолекулярных фосфатов (рис. 1б).

Так как магнийфосфатные связующие могут найти применение при создании материалов, способных работать при высоких температурах, то целесообразно было изучить их поведение при нагревании.

Увеличение температуры термообработки магнийфосфатного связующего с соотношением  $P_2O_5:MgO=6:1$  до  $300^\circ C$  приводит к появлению на хроматограмме образца триполи- и тетраполифосфатных анионов (рис. 1в).

Последующее нагревание магнийфосфатного связующего вызывает при 400—450°C его частичную кристаллизацию. Кристаллической фазой, по данным рентгенофазового анализа (рис. 2а, б), является тетраметафосфат магния [8]. Этот вывод подтверждается данными ИК-спектроскопического анализа (рис. 3а), так как положение и число полос на спектре хорошо согласуется с литературными данными по исследованию метафосфатов магния [9].

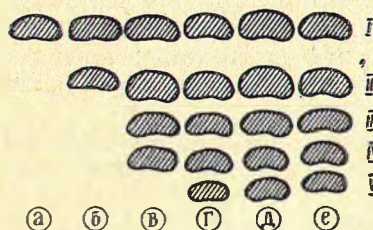


Рис. 1. Хроматограммы продуктов термообработки магнийфосфатного связующего с соотношением  $P_2O_5:MgO=6:1$ . а — полупродукт, синтезированный при 100°C. б — исходное магнийфосфатное связующее, в — е — продукты термообработки МФС без выдержки при 300, 400, 450, 500°C (соответственно). I — орто-, II — пиро-, III — триполи-, IV — тетраполи-, V — пентаполи-фосфатные анионы.

Кроме того, в указанном интервале температур рентгенофазовым анализом установлено присутствие в продукте небольшого количества примеси неидентифицированной кристаллической фазы (линии 5,96, 3,86, 3,67, 2,68, 2,02, 1,75, 1,61).

По мере увеличения температуры до 700°C в ИК-спектрах продуктов термообработки наблюдается перераспределение интенсивностей во всем спектральном интервале, что свидетельствует о качественном изменении состава продуктов термообработки.

Дублет 750—725  $cm^{-1}$ , характерный для циклического тетраметафосфата [10], отчетливо проявляется в спектрах продуктов термообработки при 400, 450, 500°C (рис. 2а, б, в).

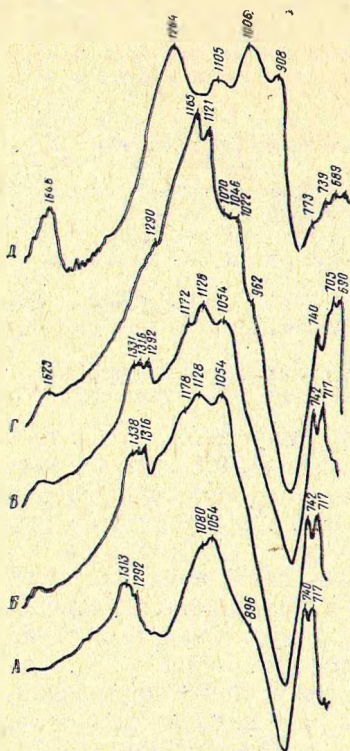


Рис. 2. ИК-спектры продуктов термообработки магнийфосфатного связующего с соотношением  $P_2O_5:MgO=6:1$ . Температура, °C: а — 400, б — 450, в — 500, г — 600, д — 700.

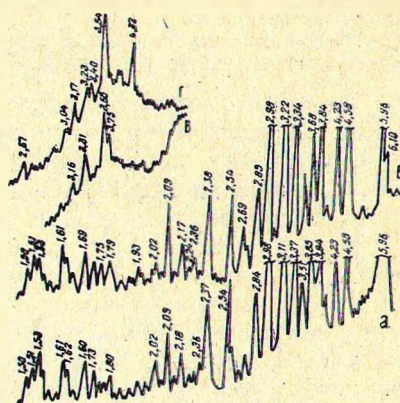


Рис. 3. Рентгенограммы МФС с соотношением  $P_2O_5:MgO=6:1$ , прошедшей термообработку без выдержки при температуре, °C: а — 400, б — 450, в — 800, г — 900.

В составе ацетонной вытяжки, полученной после отмывки продуктов термообработки при 400 и 450°C (рис. 1г, д), присутствуют орто-, пиро-, триполи-, тетраполифосфатные анионы, а при 500°C, кроме указанных, — пентаполифосфатные анионы.

При более высоких температурах термообработки образуются труднорастворимые стеклообразные продукты. Исчезновение на спектрах дублета тетраметафосфата свидетельствует об отсутствии последнего в их составе (рис. 2г, д), что согласуется с данными рентгенофазового анализа (рис. 3в, г).

Более детальная идентификация рентгенограмм и ИК-спектров полученных продуктов затруднена из-за отсутствия эталонных данных.

#### ВЫВОДЫ

1. Синтезировано магнийфосфатное связующее, представляющее продукт термической поликонденсации смеси фосфорной кислоты и  $Mg(OH)_2$  с соотношением  $P_2O_5 : MgO = (6-11) : 1$ .

2. В составе магнийфосфатного смолopodobного продукта присутствуют орто-, пиро- и высокомолекулярные фосфатные анионы.

3. Нагревание МФС приводит к усложнению ее анионного состава; при 400—500°C наблюдается частичная кристаллизация связки с образованием тетраметафосфата магния, а в интервале 600—900°C происходит образование труднорастворимых стекловидных полифосфатов сложного состава.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Л. Голышко-Вольфсон, М. М. Сычев, Л. Г. Судакас, Л. И. Скобло. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий. Изд. «Химия», Л., 1968.
2. В. А. Копейкин, А. И. Кудряшова, Л. Н. Кузьминская, И. Л. Рашкован, И. В. Тананаев. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 3, 737 (1967).
3. В. Ф. Журавлев. Химия вяжущих веществ. Госхимиздат, 1951.
4. Л. Г. Судакас. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 6, 932 (1970).
5. Е. И. Ведь, В. К. Богаров. Вестн. Харьковск. политехн. ин-та, № 3К (80), 81 (1968).
6. М. И. Кузьменков, В. В. Печковский, С. В. Плышевский, И. Т. Бурая, И. Л. Миротворцева. Авт. свид. № 362786 (26.XII.1972); Бюл. изобретений, № 3 (1973).
7. Л. С. Ещенко, Л. Н. Шегров, В. В. Печковский. Материалы научнотехнической конференции по проблемам фосфора и его производных. Изд. ЛенНИИгипрохим, Л., 1971, 259.
8. A.S.T.M, X-Ray Powder data File, № 11—41 (1967).
9. Э. В. Полетаев. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1, 42 (1968).
10. S. Steger. Z. anorgan. und allgem. Chem., 294, 1 (1958).

Кафедра технологии  
неорганических веществ

Поступила в редакцию  
3 января 1972 года