

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, М. И. КУЗЬМЕНКОВ, С. В. ПЛЫШЕВСКИЙ, В. С. СОРИН

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАЛЮМОФOSФАТОВ МЕТОДАМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В различных областях техники в последнее время широко применяются растворимые полиалюмофосфаты, представляющие собой продукты термической поликонденсации соединений, полученных при частичной нейтрализации ортофосфорной кислоты соответствующими окислами или гидроокисями [1—4].

В литературе имеются сведения по исследованию различных физико-химических свойств алюмофосфатов с соотношением  $P_2O_5 : Al_2O_3$  ( $R$ ) до 4 : 1 [5, 6]. В задачу настоящего исследования входило изучение состава исходных алюмофосфатов с  $R$  от 6 : 1 до 10 : 1 и продуктов их термообработки. Алюмофосфатные связки (АФС) с указанным  $R$  интересны еще тем, что в процессе термической поликонденсации образуют смолы.

Образцы АФС получали путем взаимодействия термической фосфорной кислоты квалификации ч.д.а. (плотность 1,71 г/см<sup>3</sup>, содержание  $P_2O_5$  — 62,9%) с  $Al(OH)_3$  марки ч.д.а. Растворение  $Al(OH)_3$  в кислоте проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и термометром для контроля температуры. Выдержка при 100° составляла 30 мин, а при 210° (максимальной температуре поликонденсации) — 20—30 мин в зависимости от величины  $R$ . Синтезированные смолы хранили в запаянных ампулах.

Для исследования состава исходных АФС был использован метод гель-фильтрации и бумажной хроматографии. Гель-фильтрацию образцов, обработанных ионообменной смолой дауэкс-50, проводили на специально разработанной установке с автоматической записью элюентных диаграмм, для построения которых была выбрана функция рН элюированных фракций. Разделение смол осуществляли на колонке высотой 100 см, диаметром 1,3 см, заполненной сефадексом марки G-15. Скорость элюирования поддерживали постоянной и равной 12 мл/час; в качестве элюирующего раствора использовали бидистиллированную воду. Анализ фракций элюата проводили методом бумажной хроматографии на английской бумаге ватман № 3 в кислом растворителе.

В результате гель-фильтрационного разделения получены элюентные кривые, характеризующие разделение АФС независимо от соотношения в них  $P_2O_5 : Al_2O_3$  в основном на три фракции: орто- пиро- и высокомолекулярные фосфаты алюминия. Олигофосфаты в составе АФС обнаружены не были. Хроматографическое исследование подтвердило наличие в смолах только указанных выше фосфатов.

Поскольку АФС в основном применяются для получения на их основе жаропрочных материалов, представляло интерес исследовать поведение алюмофосфатных смол при нагревании.

На рис. 1 приведены кривые ДТА и ДТГ алюмофосфатной смолы с  $R$  равным 7 : 1. Первые два небольших эндотермических эффекта в области 210—220 и 230—240° связаны с удалением 6,2% воды. Причем с увеличением  $R$  в АФС растет убыль веса при нагревании. В интервале 300—315° наблюдается небольшой экзотермический эффект, максимум которого остается постоянным с изменением величины  $R$ . Появление экзoeffекта на термограмме вызвано началом кристаллизации АФС, что будет подтверждено далее результатами рентгенофазового анализа. При 330—360 и 735—785° имеют место два больших эндотермических

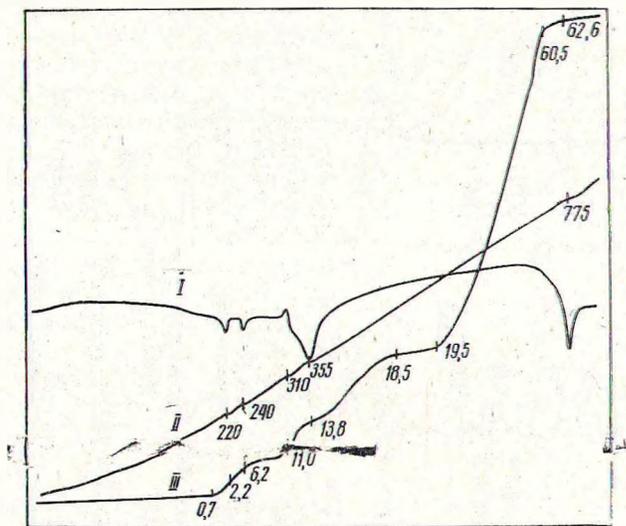


Рис. 1. Термограммная диаграмма алюмофосфатной смолы ( $R=7:1$ ):

I—кривая ДТА; II—температурная кривая ( $T$ , °C); III—кривая ДТГ (потери веса, %)

экзoeffекта, максимумы которых незначительно сдвигаются в область более высоких температур с увеличением значения  $R$ . Потери в весе резко возрастают, достигая при этих температурах 18,6 и 62,6% соответственно.

Анализ данных ДТА показывает, что вид термограмм алюмофосфатных смол независимо от значения  $R$  аналогичен, что свидетельствует об идентичности механизма высокотемпературной дегидратации полученных АФС.

Для исследования структурных превращений в АФС при нагревании был использован рентгенофазовый анализ и ИКС. Образцы термообработывали в течение 1 час при температурах, соответствующих максимумам экзoeffектов на термограмме (рис. 1).

Алюмофосфатная смола, термообработанная при 280°, представляет аморфный продукт (рис. 2, а). При температуре 310° происходит частичная кристаллизация АФС с образованием триполифосфата алюминия (линии 7,96; 4,91; 4,45 Å) и метафосфата алюминия (линии 3,43; 2,90; 1,618; 1,581 Å). Остальные линии на спектре (рис. 2, б) расшифровать не удалось ввиду отсутствия эталонных спектров. Анализ рентгенограммы (рис. 2, б) показывает, что интенсивность основных линий метафосфата алюминия составляет примерно 2% от интенсивности линий триполифосфата.

Повышение температуры термообработки до 350° приводит к увеличению содержания метафосфата алюминия в продуктах обжига АФС за счет уменьшения количества триполифосфата (рис. 2, в) вследствие протекания реакции



Рентгенограммы образцов АФС, термообработанных при 775° (температуре последнего эндозффекта) и 1000°, полностью идентичны (рис. 2, г, д). В обоих случаях была обнаружена одна кристаллическая

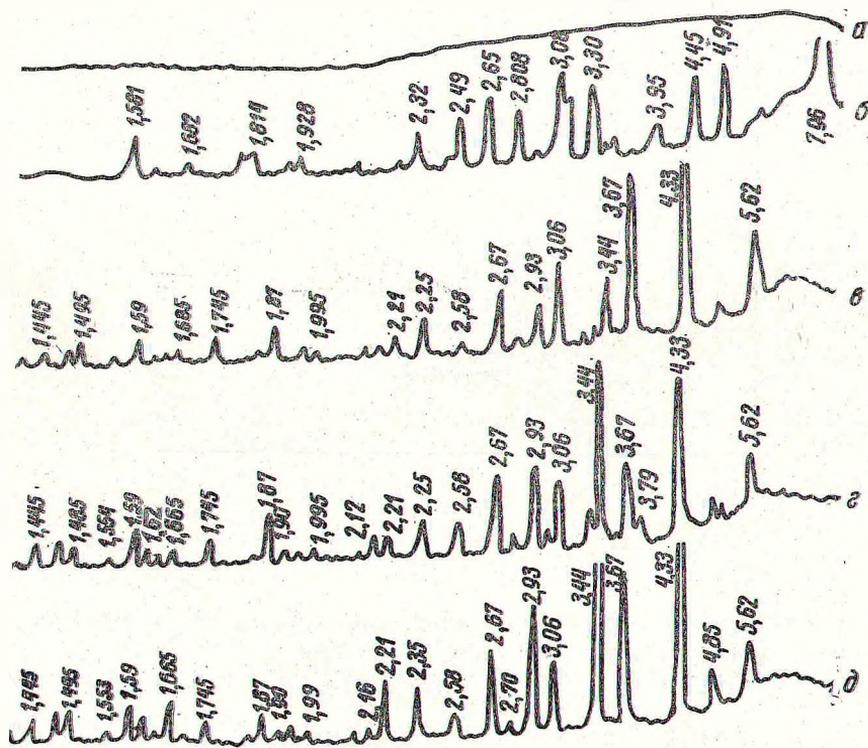


Рис. 2. Рентгенограммы АФС ( $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 7 : 1$ ), прошедшей термообработку в течение 1 час при температуре:

а—280; б—310; в—350; г—775; д—1000 °С

фаза, идентифицированная как метафосфат алюминия. Это свидетельствует о том, что полное превращение триполифосфата алюминия в метафосфат заканчивается при 775°. Однако интенсивность линий рентгеновского спектра образца, выдержанного при 1000°, выше, чем при 775°, что указывает на протекание процессов упорядочения кристаллического метафосфата алюминия и дополнительной выкристаллизации его из аморфной фазы.

Данные ИК-спектроскопии продуктов термообработки АФС, приведенные на рис. 3, подтверждают картину структурных превращений в АФС, полученную с помощью рентгенофазового анализа.

На ИК-спектре АФС, прогретой при  $310^\circ$ , наблюдаются полосы поглощения у  $1277 \text{ см}^{-1}$  — асимметричные колебания группы  $\text{PO}_2$ , у  $1137 \text{ см}^{-1}$  — симметричные колебания группы  $\text{P—O—P}$ , характерные для колебаний в индивидуальном метафосфате алюминия (рис. 3, а). С повышением температуры до  $350^\circ$  на ИК-спектре продукта обжига появляются дополнительные полосы у  $1310$ ,  $1185$  и  $714 \text{ см}^{-1}$ , характерные для колебаний групп  $\text{PO}$  и  $\text{P—O—P}$  в молекуле  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ . Остальные полосы поглощения идентифицировать не удалось (рис. 3, б). Повышение температуры обжига АФС до  $775^\circ$  вызывает рост количества метафосфата алюминия, а также упорядочение его структуры, о чем свидетельствует появление дополнительных полос поглощения на ИК-спектре (рис. 3, в). На спектре появились полосы поглощения, соответствующие функциональным колебаниям групп  $\text{PO}_2$  и  $\text{P—O—P}$  в метафосфате алюминия:  $1285 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu_{as}\text{PO}_2$ ,  $1153 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu_{as}\text{POP}$ ,  $1036 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu_{as}\text{POP}$ ,  $730 \text{ см}^{-1}$  —  $\nu_{as}\text{POP}$ .

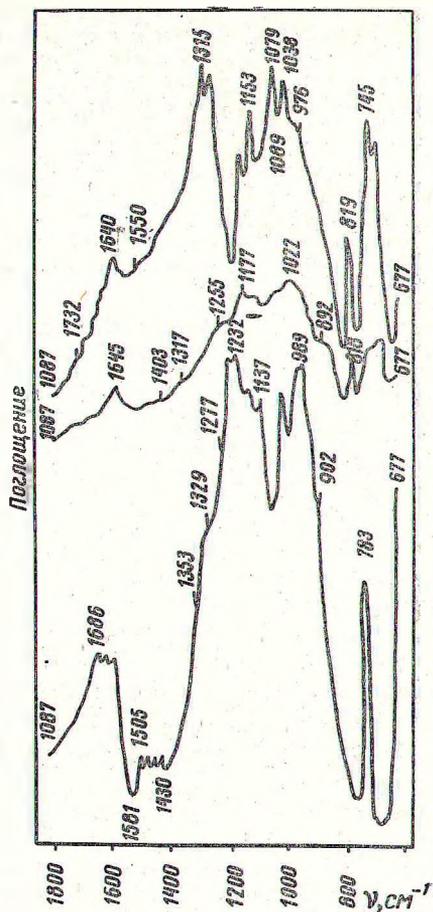


Рис. 3. ИК-спектры продуктов термообработки АФС ( $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 7 : 1$ ):

а— $310^\circ$ ; б— $350^\circ$ ; в— $750^\circ \text{C}$

### Выводы

1. С помощью методов гель-фильтрации и бумажной хроматографии установлено, что исходная алюмофосфатная смола представляет смесь орто-, пиро- и высокомолекулярных фосфатов алюминия. Олигофосфаты в составе АФС не обнаружены.

2. Методом ДТА и ДТГ исследован процесс высокотемпературной дегидратации алюмофосфатных смол. Установлены температурные пределы удаления воды и начала кристаллизации АФС.

3. Рентгенофазовым анализом и ИК-спектроскопией определено, что АФС при  $310^\circ$  частично кристаллизуется с образованием триполи- и метафосфата алюминия; причем количество последнего с увеличением температуры термообработки растет за счет уменьшения количества триполифосфата алюминия.

### Литература

1. Kingery W. D. J. Am. Ceram. Soc., 33, 239, 1950.
2. Дудеров Г. Н., Рыжиков В. И. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 24, 1957.
3. Рашкован И. Л., Кузьминская Л. Н., Копейкин В. А. Изв. АН СССР, сер. неорганич. материалы, 2, № 3, 1966.

4. Голышко-Вольфсон С. Л. и др. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий. Л., 1968.
5. Медведев А. А., Медведева В. М., Тананаев И. В. Изв. АН СССР, сер. неорганич. материалы, 1, 2, 211, 1965.
6. Копейкин В. А., Кузьминская Л. Н., Кудрявцева А. И., Рашкован И. Л., Тананаев И. В. Изв. АН СССР, сер. неорганич. материалы, 3, № 4, 1967.
7. Чистякова А. А. и др. Изв. АН СССР, сер. неорганич. материалы, 5, № 3, 1969; № 10, 1969.

*Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова*

*Поступило в редакцию  
27.1 1970*