

УДК 546.831'18:543.227

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ ТЕТРАМЕТАФОСФИМАТА ЦИРКОНИЯ

В. Н. Беляков, А. И. Бортун

Закономерности процессов, происходящих при термообработке три-метафосфиматов различных переходных металлов, являющихся перспективными материалами для получения термостойких защитных покрытий и неорганических kleев, изучены достаточно подробно [1—3]. В то же время в литературе отсутствуют аналогичные сведения о солях тетраметафосфимовой кислоты. Поскольку из ряда метафосфимовых кислот она является наиболее стабильной [4], интересно было изучить поведение ее солей при нагревании.

В данной работе представлены результаты термографического исследования тетраметафосфимата циркония (ТТМФЦ), который получали по методике, аналогичной описанной в работе [1], при взаимодействии водных растворов $K_4(PO_2NH)_4$ и $ZrOCl_2$. По данным химического анализа, на каждый тетраметафосфимат-анион продукта приходилось 1,38 атома Zr и 6 молекул воды. Полученный ТТМФЦ представлял собой рентгеноаморфный, мелкодисперсный, бесцветный порошок с удельной поверхностью $75 \text{ м}^2/\text{г}$ (по аргону).

Термографические исследования проводили на приборе «Derivatograph-Q» фирмы МОМ. Анализируемый образец нагревали в платиновом тигле на воздухе при атмосферном давлении до 1000° . Эталоном сравнения служил оксид алюминия. Скорость нагрева составляла 5 град/мин.

ИК-спектры ТТМФЦ и продуктов его нагревания снимали в таблетках КВг на спектрофотометре «Specord IR-75» в диапазоне $2200—400 \text{ см}^{-1}$.

Из приведенных на рис. 1 кривых ДТА, ДТГ и ТГ ТТМФЦ видно, что процесс термической деструкции происходит в три стадии. На первом этапе, в интервале температур $50—185^\circ$, выделяется физически связанная вода (эндотермический эффект) [1, 5]. Подтверждением этому служит отсутствие различий в ИК-спектрах исходного ТТМФЦ и продуктов его нагревания вплоть до 180° (рис. 2, а, б). Рассчитанная по методу Хоровитца — Мецгера [6] величина кажущейся энергии активации процесса дегидратации составляет $71,1 \text{ кДж/моль}$, что соответствует аналогичным показателям для триметафосфиматов циркония [5]. Первый порядок реакции свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса является диффузия молекул воды в порах ТТМФЦ.

Потеря массы ТТМФЦ в интервале температур $200—500^\circ$ связана с протеканием двух основных процессов: замещением атомов азота тетраметафосфиматного кольца на атомы кислорода (экзотермический эффект) по одной из возможных схем [1] $P-NH-P + H_2O \rightarrow P-O-P + NH_3$, $4P-NH-P + 3O_2 \rightarrow 4P-O-P + 2N_2 + 2H_2O$ и конденсацией свободных $P-OH$ -группировок с выделением структурносвязанной воды по схеме [5, 7] (эндотермический эффект) $P-OH + HO-P \rightarrow P-O-P + H_2O$. В результате этого продукт нагревания ТТМФЦ при 500° должен представлять собой смесь метафосфатов и пирофосфата циркония. Действительно, по данным химического анализа (см. таблицу) и ИК-спектроскопии, термообработка ТТМФЦ при температурах выше 200° приводит к удалению из его структуры атомов азота, на что, в частности, указывает уменьшение интенсивности (рис. 2, в) с по-

следующим полным исчезновением (рис. 2, ε , δ) полосы поглощения при 1320 см^{-1} (деформационные колебания NH). В то же время изменение внешнего вида полос поглощения в области 1000 — 1200 см^{-1} , появление новых полос поглощения при 730 см^{-1} (симметричные колебания P—O—P) и при 548 см^{-1} указывает на возникновение в продукте нагревания ТТМФЦ группировок типа P—O—P. Подтверждением ис-

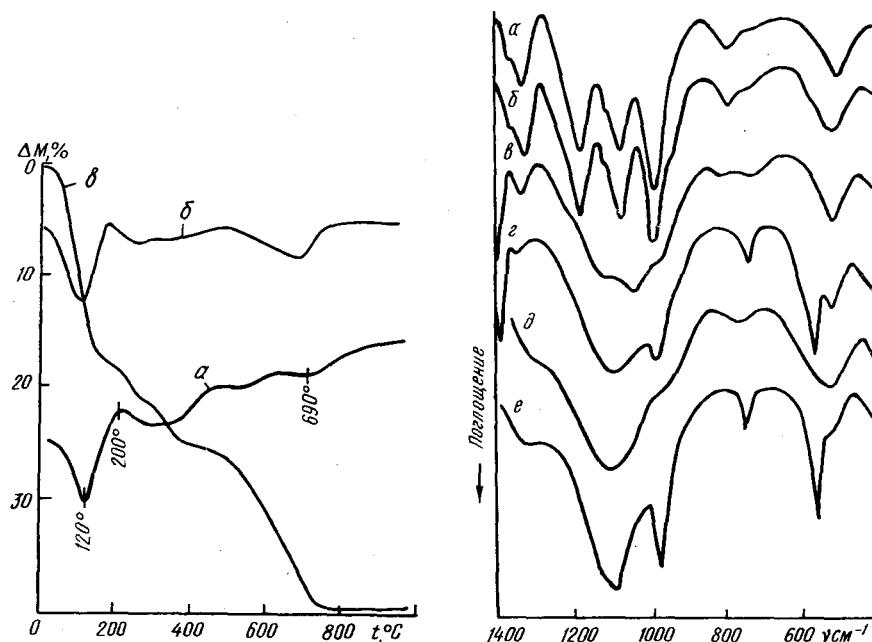


Рис. 1. Кривые ДТА (а), ДТГ (б) и ТГ (в) тетраметафосфимата циркония.

Рис. 2. ИК-спектры тетраметафосфимата циркония (а) и продуктов его нагревания при 180 (б); 220 (в); 350 (д); 500 (е).

чезновения свободных P—OH-группировок при нагревании ТТМФЦ в указанном интервале температур является полная потеря им катионобменных свойств в результате термообработки при 350 — 400° (ср. [7]) с одновременным уменьшением удельной поверхности до $0,1$ — $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Потеря массы ТТМФЦ в интервале температур 550 — 720° , сопровождающаяся эндотермическим эффектом (690°), связана с разложением

образовавшихся метаfosфатов циркония с выделением P_2O_5 [5]. Конечным продуктом нагревания ТТМФЦ, по-видимому, является смесь пироfosфата и fosфата циркония, на что указывает характерный вид ИК-спектра (рис. 2, е) [8].

Снижение температуры максимума развития процесса выделения P_2O_5 на 40 — 60° , по сравнению с аналогичными величинами для триметафосфиматов циркония [5], вероятно, связано с большим содержанием фосфора в ТТМФЦ. С этим, по-видимому, связана и меньшая, что проявляется в меньшей величи-

Изменение состава тетраметафосфимата циркония от температуры его термообработки

Температура, $^\circ\text{C}$	N, вес. %	Мольное отношение P:N
20	11,55	1 : 1
120	11,50	1 : 1
180	11,30	1 : 0,98
220	9,60	1 : 0,83
350	4,80	1 : 0,41
500	—	1 : 0

термическая устойчивость ТТМФЦ, что проявляется в меньшей величине $E_a = 103,4 \text{ кДж/моль}$ ($n = 0,28$).

Таким образом, в результате проведенных термографических исследований изучен характер и дана интерпретация превращений, происходящих при нагревании ТТМФЦ.

1. Розанов И. А., Медведева Л. Я., Береснев Э. Н. О триметафосфиматах хрома.— Координац. химия, 1976, 2, № 11, с. 1471—1476.
2. Kaijawa M., Saito H. Phosphonitrilic chloride. 33. Cyclomatrix phosphazene polymers formed from hexachlorocyclotriphosphazene and metal acetates.— Polimer, 1976, 17, N 4, p. 319—320.
3. Триметафосфиматы некоторых двухвалентных *d*-элементов / И. А. Розанов, Л. Я. Медведева, Э. Н. Береснев и др.— Журн. неорган. химии, 1981, 26, № 3, с. 668—676.
4. Корбридж Д. Фосфор.— М.: Мир, 1982.— 680 с.
5. Беляков В. Н., Бортун А. И. Исследование триметафосфиматов титана IV и циркония IV термографическим методом.— Укр. хим. журн., 1983, 49, № 11, с. 1127—1132.
6. Horowitz H., Metzger G. A new analysis of thermogravimetric traces.— Anal. Chem., 1963, 35, N 10, p. 1464—1468.
7. Бортун А. И., Беляков В. Н., Стрелко В. В. Изменение структурно-сорбционных свойств солевых форм аморфного фосфата циркония в результате термообработки.— Адсорбция и адсорбенты, 1979, № 7, с. 75—78.
8. Steger E., Leucroth G. Über die kubisch kristallisierenden Pyrophosphate.— Z. anorg. und allg. Chem., 1960, 303, N 3/4, S. 169—176.

Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР,

Поступила 22.05.84

УДК 621.922.079

РЕГУЛИРОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА ЖИДКОСТЯМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

А. Е. Шило, Е. А. Пащенко, В. А. Свидерский

Направленное регулирование свойств поверхности является одним из эффективных методов обеспечения высокой адгезионной прочности на границе раздела материалов различной химической природы [1]. С целью создания перспективных высокоэффективных композиционных инструментальных материалов изучено влияние поверхностного модифицирования на изменение смачиваемости кубического нитрида бора (кубонита) водой, метилметакрилатом, бензолом и толуолом.

Выбор объектов исследования обусловлен технологическими требованиями производства инструмента из сверхтвердых материалов. В частности, метилметакрилат перспективен для пропитки пористых связок шлифовального инструмента, в том числе содержащего кубонит. Количественная оценка степени гидрофильтрации поверхности кубонита, получаемая при сопоставлении смачиваемости данного материала водой, а также бензолом и толуолом, необходима для оптимизации режимов нанесения различных покрытий на порошки этого сверхтвердого материала.

В исследованиях были использованы порошки кубонита марки КМ дисперсности 10/7 и 14/10 мкм. Регулирование смачиваемости и сорбционных характеристик порошков по отношению к метилметакрилату осуществляли путем модифицирования их поверхности 1 %-ными растворами силиконата натрия [2]. Эффективность модифицирования оценивали по изменению смачиваемости при натекании B_n , коэффициента лиофильности β и удельной эффективной поверхности [3].

Обработка кубонита силиконатами натрия сопровождается существенным изменением его поверхностных свойств (см. таблицу). Применительно к кубониту дисперсности 10/7 мкм смачиваемость по воде уменьшается с 0,066 до 0,005...0,035. Минимальные значения характерны для алюмометилсиликоната натрия. Смачиваемость по бензолу и толуолу изменяется несимватично. При использовании метил- и этилсиликонатов натрия отмечено ее увеличение с 0,313...0,340 до 0,415...0,847, а для алюмометилсиликоната натрия она уменьшается до 0,179...0,310.

Метилметакрилатом модифицированный кубонит смачивается лучше независимо от вида модификатора. Значение B_n составляет 0,445...