

ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ НЕОДНОРОДНОГО АМОРФНОГО КРАСНОГО ФОСФОРА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БЕЛОГО ФОСФОРА

В.М. Винокуров, Г.Т. Щечков

Изучено влияние условий полимеризации белого фосфора на физико-химические свойства красного фосфора. Установлены зависимости химической активности, плотности, температуры сублимации и края полосы поглощения от продолжительности и температуры полимеризации. Показано, что во время полимеризации белого фосфора образуется неоднородный аморфный красный фосфор. Предложен механизм образования ярко-красной и фиолетовой составляющих аморфного красного фосфора.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время кинетика полимеризации белого фосфора изучена достаточно полно [1]. Выявлено влияние добавок на процесс полимеризации [2]. Предложены модели полимеризации белого фосфора [3].

Из анализа литературы следует, что продукт полимеризации аморфный красный фосфор (до 450°C) представляет собой неоднородный трехмерный полимер [1], воздействуя на который щелочью можно выделить из него как минимум две составляющие ярко-красную и фиолетовую [4] значительно различающиеся по структуре и свойствам.

Установлено, что после термообработки ярко-красная составляющая претерпевает структурные изменения и переходит в фиолетовую составляющую [5].

Причины образования составляющих аморфного красного фосфора в полной мере неясны, но связаны с процессом полимеризации.

Цель работы - выявить причины образования неоднородного аморфного красного фосфора, и предложить возможный механизм образования ярко-красной и фиолетовой его составляющих.

Известно, что свойства неорганических полимеров, включающих молекулярные группировки со свободными связями, зависят от условий синтеза и, главным образом, от температуры. Поэтому в качестве основных факторов, влияющих на физико-химические свойства фосфора, в работе использовали температуру и продолжительность её воздействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы две группы образцов аморфного красного фосфора, полу-

ченные полимеризацией белого фосфора. Первая группа образцов (I) получена при разной продолжительности полимеризации от 400 до 7200 минут и постоянной температуре 250°C. Вторая (II) – при разных температурах полимеризации 300°C, 325°C, 350°C и постоянной продолжительности 24 часа.

В качестве исходного вещества использовали предварительно очищенный от механических и химических примесей технический белый фосфор ГОСТ 8986-82.

Все операции с белым фосфором проводили под слоем воды в боксе, заполненном азотом.

Удаление механических примесей проводили фильтрованием расплава белого фосфора через обратный фильтр Шота №5.

Химические примеси удаляли трехкратным взаимодействием технического белого фосфора с 20% раствором азотной кислоты при температуре 50-65°C в течение трех часов.

Полимеризацию белого фосфора проводили в пирексовых ампулах. В каждую ампулу загружали по 14 граммов белого фосфора. Затем ампулы нагревали (до 95°C) и вакуумировали (до 1000 Па), что позволяло практически полностью удалить воду из белого фосфора. Осушенный фосфор охлаждали, ампулы запаивали.

Подготовленные ампулы помещали в печь, где поддерживали соответствующую температуру $\pm 2^\circ\text{C}$.

Полученный продукт полимеризации отделяли от остатков белого фосфора последовательной промывкой бензолом, ацетоном и водой.

Выделенный красный фосфор сушили в вакуум-шкафу, затем взвешивали на аналитических весах, и по разности масс определяли степень превращения X, %.

ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ НЕОДНОРОДНОГО АМОРФНОГО КРАСНОГО ФОСФОРА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БЕЛОГО ФОСФОРА

Для полученных образцов аморфного красного фосфора определяли температуры начала сублимации (в атмосфере азота на дериватографе Q-1500 [7]) и пикнометрическую плотность [6]. Сняты спектры отражения на спектрометре SPECORD M-40 и графически определён край полосы поглощения [8].

Химическая активность образцов аморфного красного фосфора изучена при взаимодействии с 3 н. раствором щелочи (NaOH) в течение 1 часа при температуре 90°C [9]. Химическая активность (G, %) выражена в процентах потери массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1). В результате полимеризации белого фосфора при температуре 250°C были получены образцы аморфного красного фосфора с разными степенями превращения 21%, 40%, 70% и 98%.

Образцы красного фосфора, полученные при 21% и 40% степенях превращения, представляли собой порошкообразный материал ярко-красного цвета. Визуальные наблюдения с помощью микроскопа МБС-9 при 70 кратном увеличении, позволили определить максимальные размеры частиц, которые для исследуемых образцов не превышали соответственно 40 мкм и 60 мкм, что подтверждает результаты работы [10].

Образцы красного фосфора, полученные при 70% и 98% степенях превращения, измельчали в агатовой ступке.

Для дальнейших исследований все образцы красного фосфора разделяли на фракции 1-10 мкм, 20-40 и 40-60 мкм седиментацией в водной среде [6].

После разделения на фракции образцов красного фосфора, полученных при 70% и 98% степенях превращения, установлена цветовая неоднородность. Фракция 1-10 мкм приобрела ярко-красный цвет характерный для ярко-красной составляющей аморфного красного фосфора [4]. Более крупные фракции размером 20-40 мкм, 40-60 мкм имели преимущественно красно-фиолетовый цвет [11].

Край полосы поглощения исследуемых образцов (рис. 1) для фракции 1÷10 мкм ($16820\text{--}16850\text{ см}^{-1}$) не зависит от степени превращения. Для фракции 20-40 мкм наблюдается смещение края полосы поглощения (с 16800 см^{-1} до 16010 см^{-1}) в зависимости от степени превращения белого фосфора. Различия между фракциями прослеживается на зависимости температур сублимации образ-

цов от степени превращения (рис. 3). О существовании подобной зависимости отмечено в работах [4, 12, 13].

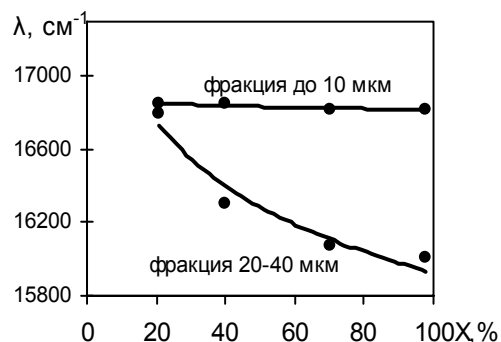


Рис. 1. Зависимость края полосы поглощения от степени превращения

Установлено, что плотность фракции 1-10 мкм практически не зависит от продолжительности процесса полимеризации (рис. 2) и находится в интервале $2,041\text{--}2,070\text{ г/см}^3$. В свою очередь плотность образцов фракции 20-40 мкм напрямую зависит от продолжительности процесса полимеризации и увеличивается с $2,072$ до $2,153\text{ г/см}^3$.

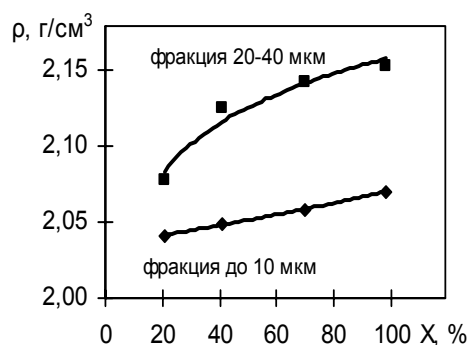


Рис. 2. Зависимость плотности от степени превращения

На основании полученных результатов следует отметить, что выделенная из всех образцов красного фосфора фракция 1÷10 мкм характеризуется свойствами, которые практически не зависят от продолжительности процесса полимеризации (степени превращения) белого фосфора и практически идентичны свойствам ярко-красной составляющей аморфного технического красного фосфора [4, 5].

Для фракции 20-40 мкм наоборот проявляется зависимость физико-химических свойств от продолжительности процесса полимеризации (степени превращения). Так фракция 20-40 мкм, выделенная из образцов красного фосфора, полученных на начальных

стадиях полимеризации при $X=21\%$ по большинству изучаемым свойствам (рис. 1-3) близка к свойствам фракции 1-10 мкм. С увеличением степени превращения различия по свойствам между фракциями 1-10 мкм и 20-40 мкм увеличиваются.

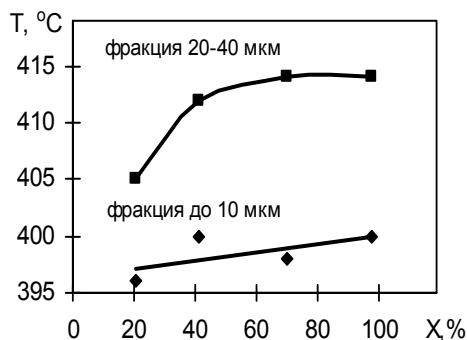


Рис. 3. Зависимость температуры сублимации от степени превращения

Для крупной фракции 40-60 мкм ($X=98\%$) после обработки её раствором щелочи, как описано в литературе [4] установлено увеличение плотности с 2,14 до 2,17-2,18 г/см³, смещение края полосы поглощения с 16820 до 15600 см⁻¹. В целом свойства этой фракции стали сопоставимы со свойствами фиолетовой составляющей аморфного технического красного фосфора [4, 5].

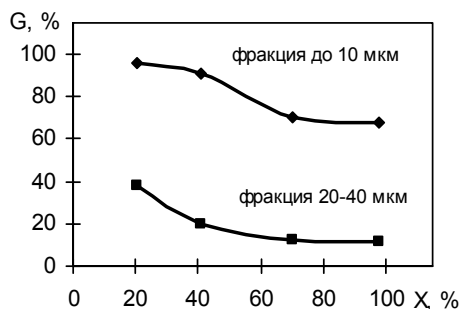


Рис. 4. Зависимость химической активности от степени превращения

Выделенные фракции в химическом отношении при взаимодействии с 3-х нормальным раствором щелочи (рис. 4) имеют значительные различия.

Фракция 1÷-0 мкм, выделенная из образцов красного фосфора, полученных при 21% и 40% степенях превращения белого фосфора, обладает чрезвычайно высокой химической активностью и практически полностью на 95,7-91,2% взаимодействуют с раствором щелочи. Образцы красного фосфора, полученные при более высоких степенях превращения 70%, 98% той же фракции,

характеризуются на треть меньшей химической активностью, которая соответственно равна 70,3% и 68,0%.

Принимая во внимание, что образцы, полученные при 70 и 98% степенях превращения, предварительно измельчали, следовательно, по причине их механической активации [14] химическая активность этих образцов должна увеличиться. Однако экспериментально установлена обратная зависимость (рис. 4). Такая зависимость химической активности фракции 1-10 мкм вероятно связана с тем, что в процессе дробления, возможно, происходит своеобразное загрязнение этой фракции осколками частиц, более устойчивых в химическом отношении, которые преимущественно составляют более крупные фракции.

Химическая активность образцов красного фосфора фракции 20-40 мкм также закономерно изменяется с увеличением степени превращения (рис. 4). Это выражается в снижении химической активности с 39,7 до 10,8% в зависимости от продолжительности процесса полимеризации.

II) Образцы красного фосфора второй группы, полученные при температурах 300°C, 325°C, 350°C в течение 24 часовой полимеризации белого фосфора практически не содержали белый фосфор, что согласуется с литературными данными [10, 15]. Для дальнейших испытаний образцы измельчали и разделяли на фракции.

Как и для образцов красного фосфора первой серии опытов после разделения на фракции проявилась цветовая неоднородность. Фракция 1-10 мкм по-прежнему имеет ярко-красный цвет, фракция 20-40 мкм - красно-фиолетовый. Температура сублимации (рис. 5) и край полосы поглощения (рис. 6) выделенных фракций зависят как от размера частиц, так и от температуры полимеризации белого фосфора.

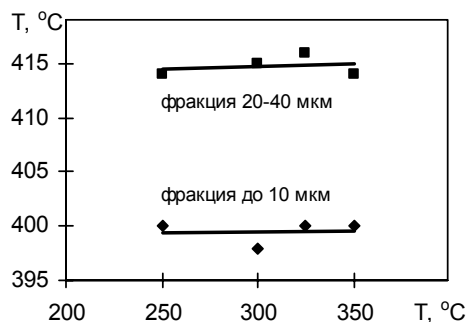


Рис. 5. Зависимость температуры сублимации от температуры полимеризации

ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ НЕОДНОРОДНОГО АМОРФНОГО КРАСНОГО ФОСФОРА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БЕЛОГО ФОСФОРА

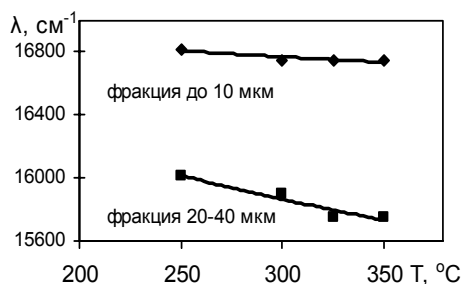


Рис. 6. Зависимость края полосы поглощения от температуры полимеризации

Влияние температуры синтеза особенно значительно отражается на химической активности фракции 1-10 мкм (рис. 7). Для этой фракции характерно плавное снижение химической активности с 68% до 36,6% по мере роста температуры полимеризации. Фракция 20-40 мкм обладает практически постоянной химической активностью, которая не зависит от температуры полимеризации.

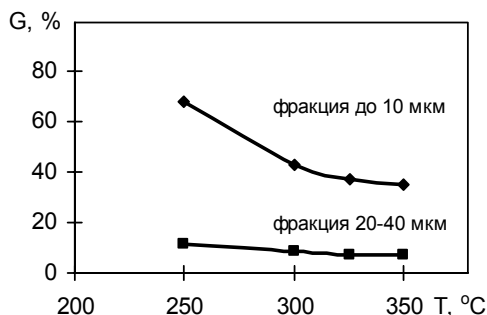


Рис. 7. Зависимость химической активности от температуры полимеризации

Для всех температур полимеризации белого фосфора прослеживается тенденция, аналогичная описанной Ипатьевым [16], увеличение плотности красного фосфора с возрастанием температуры полимеризации, кроме того, отметим установленные различия в величинах плотности фракций 1-10 мкм (2,080-2,111 г/см³) и 20-40 мкм (2,140-2,169 г/см³).

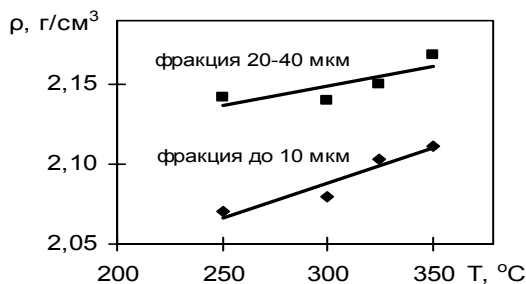


Рис. 8. Зависимость плотности от температуры полимеризации

Зависимость плотности фосфора от температуры синтеза Ипатьев с сотрудниками [16] объяснили двумя возможными причинами.

1. При каждой температуре синтеза существует определённая равновесная модификация красного фосфора, которой соответствует своя величина плотности [16].

2. Красный фосфор представляет собой адсорбционную смесь молекулярного уровня белого и фиолетового фосфора плотностью 2,34 г/см³. Причём количество того и другого фосфора также определяется температурой полимеризации [16].

Как следует из наших результатов (рис. 8), вторая версия, согласно современным представлениям о полимерной структуре красного фосфора, кажется несостоятельной, и противоречит результатам работы [4]. В этой работе при химическом анализе показано, что содержание белого фосфора в ярко-красной и фиолетовой составляющих красного фосфора не превышает 0,2%.

Первая версия хорошо согласуется с нашими результатами (рис. 1-8), но требует дополнительной корректировки. Мы полагаем, что при каждой температуре полимеризации имеется своё соотношение между составляющими аморфного красного фосфора, причем при изменении температуры синтеза свойства самих составляющих изменяются.

Из представленных результатов (рис. 1-8) следует, что полимерная масса красного фосфора, полученная из белого, неоднородна и вероятней всего состоит из локальных участков с разными физико-химическими свойствами, в том числе с разным количеством структурных дефектов P₇ [4, 5] и микропустот [1, 17]. Причины образования неоднородной полимерной массы красного фосфора связаны с воздействием температуры на систему белый - красный фосфор и продолжительным воздействием температуры на красный фосфор.

Предполагаемый механизм образования неоднородного красного фосфора, вероятно, состоит в следующем.

Во время полимеризации белого фосфора протекают три взаимосвязанных стадии.

1. Образование полимерных цепей красного фосфора по механизмам, описанным в литературе [3, 18]. На этой стадии образуются неравновесные полимерные цепи красного фосфора состоящие из большого количества дефектных фрагментов P₇ [4, 13].

2. Рост и агломерация частиц красного фосфора [10]. Частицы красного фосфора растут в расплаве белого [1, 2]. После достижения степени превращения 60-70% количество полимерных частиц красного фосфора резко возрастает, и они начинают интенсивно соприкасаться между собой, что вызывает их срастание, из-за полимеризации белого фосфора в месте контакта [4]. Этот процесс весьма схож с образованием «контактных мостиков», описанных Гегузиным [23]. В результате суспензия красного и белого фосфора теряет текучесть и переходит в твердое состояние. При этом в системе частицы красного фосфора плотно срастаются между собой в конгломераты, а незаполимеризованный белый фосфор заключен в микрообъемы красного, в которых и заканчивается процесс полимеризации [24]. Различия величин плотности красного ($2,041-2,344 \text{ г/см}^3$) и белого ($1,82 \text{ г/см}^3$) фосфора [1] обуславливают образование закрытых пустот [17, 25].

3. «Созревание-старение» полимерной структуры красного фосфора. Подобная стадия в основном характерна для кристаллических [19, 20, 21] и в меньшей степени для некристаллических [26] веществ. На этой стадии полимерная масса красного фосфора под продолжительным воздействием температуры переходит в более упорядоченное состояние, как показано в работе [5]. При этом дефектные фрагменты P_7 переходят путем взаимной ориентации в стабильные состояния P_8 или P_9 , которые в свою очередь образуют равновесную структуру Гитторфа.

Совместное протекание вышеописанных стадий, вероятно, приводит к формированию градиента физико-химических свойств по объему полимерной массы красного фосфора.

Известно, что наличие структурных дефектов и микропустот обуславливает механические свойства [23, 24]. Поэтому полимерная масса красного фосфора должна иметь участки с различными механическими свойствами.

Одна из особенностей производства красного фосфора, наличие стадии дробления [27]. В итоге получается, что участки полимерной массы с разной концентрацией дефектных фрагментов во время дробления ведут себя различно. Участки полимерной массы с относительно высокой концентрацией структурных дефектов (механически менее прочные) при дроблении преимущественно измельчаются до частиц мелкого размера [26] и образуют ярко-красную состав-

ляющую (1-10 мкм), а участки полимерной масса с относительно низкой концентрацией структурных дефектов (механически более прочные) сравнительно труднее измельчаются, поэтому образуют более крупные частицы: красно-фиолетовые конгломераты (20-60 мкм), в основном состоящие из фиолетовой составляющей. Таким образом, происходит разделение общей неоднородной массы красного фосфора на составляющие, а именно, ярко-красную и фиолетовую.

В результате возникает корреляция между дисперсным составом и свойствами красного фосфора, что экспериментально показано (рис. 1-8) и подтверждается работами [4, 5].

На основании проведенных исследований можно заключить, что ярко-красная составляющая получается на первой и второй стадиях полимеризации белого фосфора, а в дальнейшем на третьей стадии переходит в фиолетовую составляющую.

Таким образом, красный фосфор, полученный при температурах $250-300^\circ\text{C}$ и степени превращения ниже 50%, практически весь состоит из ярко-красной составляющей аморфного красного фосфора.

Увеличение продолжительности и температуры процесса полимеризации приводит к образованию фиолетовой составляющей.

Следовательно, можно утверждать, что, регулируя температуру и продолжительность полимеризации белого фосфора, можно получить аморфный красный фосфор с заданным соотношением между ярко-красной и фиолетовой составляющими. Это в свою очередь позволит целенаправленно получать аморфный красный фосфор для узкопрофильных направлений его практического применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физико-химические и технологические основы процесса получения красного фосфора / Астахова В.Г., Королев В.В., Каморский С.Н., Макаренко В.В., Таланов Н.Д.: Обзор. инф. сер. минеральные удобрения и серная кислота. -М.: НИИТЭХИМ, 1989. С.66.
2. Бродский А.А., Ершов В.А., Бланкштейн В.А., Таланов Н.Д. Переработка фосфора. -Л.: Химия, 1985. С.200.
3. Додонова А.А. Закономерности синтеза полимеров на основе красного фосфора: Автореферат дис. канд. хим. наук. -М., 1998. с.16.
4. Домин А.В. Кинетика и основные закономерности окисления аморфного красного фосфора кислородом и парами воды: Дис. ... канд. хим. наук. - Барнаул, 1990. С.143.

ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ НЕОДНОРОДНОГО АМОРФНОГО КРАСНОГО ФОСФОРА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БЕЛОГО ФОСФОРА

5. Винокуров В.М., Шечков Г.Т. Влияние термообработки на физико-химические свойства аморфного красного фосфора // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2003, Т.46. вып. 2. -С. 164-166.
6. Коузов П.А. Основы анализа дисперсионного состава промышленных пылей и измельченных материалов. -Л.: Химия, 1974. с.280.
7. Практическое руководство по термографии / Под ред. Сидорова Е.Е. Казань: Издательство казанского университета, 1976. с.222.
8. Практикум по химии твердых веществ / Под ред. С.И. Кольцова. Л.: Изд. Ленинградского университета, 1985. с.224.
9. Шечков Г.Т., Винокуров В.М. Способ определения химической активности красного фосфора // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2004, Т.46. вып. 2. -С. 164-166.
10. Skolnik S., Tarbutton G., Bergman E. Conversion of liquid white phosphorus to red phosphorus // J. Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 11. -P. 2310-2314.
11. Кукушкин И.И., Коринфский А.А. Изучение причин самовоспламенения красного фосфора, изготовленного по методу ЧХЗ // Журнал химическая промышленность. 1935. Т. 12. № 12. -С. 1240-1249.
12. Химическая активность красного фосфора и пути его стабилизации / В.Г. Астахова, Е.Б. Миронова, В.В. Королев. Обзор. инф. сер. минеральные удобрения и серная кислота. -М.: НИИТЭХИМ, 1989. с.28.
13. John M., Hein K. Beitrage Zur Intersuchung Von Rotem Phosphor // Chem. Tech. 1986. B.38. №1. -S. 26-30.
14. Азатян В.В., Постомян Г.В., Сорока Л.Б. Возникновение реакционных центров на поверхности образцов красного фосфора при их механическом разрушении // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 1. -С. 245-246.
15. Введенский А.А., Фрост А.В. К вопросам об аллотропии фосфора // Журнал общей химии. 1931. Т. 1. № 7. -С. 917-925.
16. Ипатьев Н.В., Введенский А.А., Фрост А.В. К вопросу об аллотропии фосфора // Журнал общей химии. 1931. Т. 1. вып. 5. -С. 632-640.
17. Макаренко В.В., Таланов Н.Д., Астахова Г.В., Соклаков А.И. Рентгенографическое изучение структуры молекулярных группировок, возникающих при полимеризации фосфора // Неорганические материалы. 1983. Т. 19. № 4. -С. 601-605.
18. Шечков Г.Т. Модель полимеризации белого фосфора в красный // Тез. докл. 3-й юбилейная научно-практическая конференция. Бийск. 1995. Ч. 1. -С. 173-175.
19. Шестаков Я. Теория термического анализа. -М.: Мир, 1987. с.456.
20. Шечков Г.Т. Физикохимия процессов получения неорганических солей с регулируемыми свойствами: Учебное пособие. - Барнаул: издательство АПИ им. И.И. Ползунова, 1989. с.81.
21. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. -М.: Высшая школа, 1973. с.656.
22. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. -М.: Мир, 1982. 2 Т.
23. Гегузин Я.Е. Физика спекания. -М.: Наука, 1967. С.360.
24. Никандров И.С., Загурская В.В. Исследование превращения белого фосфора в красный в сыпучей массе смеси модификаций / Межвузовский сб. тр. Ленинградского технологического института. -Л.: 1982. № 23. -С. 124-127.
25. Шечков Г.Т., Домин А.В., Чернов М.П., Захаров Ю.А. Применение масс - спектрометрического анализа для изучения красного фосфора // Тез. докл. 1-й зональной научной конференции «Аналитическая химия Сибири - 82». Тюмень. 1982. -С. 72.
26. Палатник Л.С., Фалько И.И. О стабильности аморфных систем // Журнал физическая химия. 1983. Т. 57. №10. -С.2398-2412.
27. Знаменский Н.Н., Шубников А.П. Производство желтого и красного фосфора. -М.: Главная редакция химической литературы, 1938. с.253.