

УДК 535.37 : 661.635

М. Б. Ржевский, М. И. Кузьменков,  
В. В. Печковский, С. В. Плышевский

### СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Температурный режим стекол оказывает существенное влияние на их структуру и свойства. Однако если зависимость свойств от теплового прошлого в силикатных стеклах изучена достаточно обстоятельно [1], то в случае фосфатных стекол имеются лишь единичные работы, в которых только констатируется сам факт [2, 3].

Целью настоящей работы явилось физико-химическое исследование влияния тепловой истории метафосфатных стекол на степень их полимеризации. Исследования проводились на стекловидных метафосфатах натрия, магния и кальция, а также на двойных метафосфатах с соотношением  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n : [\text{Mg}(\text{PO}_3)_2]_n$ , равным 1.

В качестве исходных реактивов для синтеза образцов стекол брали  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  квалификации ч.д.а. Стекла получали путем плавления указанных монофосфатов в платиновом тигле в электрической печи с силитовыми нагревателями при атмосферных условиях с выдержкой в течение часа при конечной температуре. По окончании выдержки расплав быстро отливали на стальную плиту.

Среднюю степень полимеризации линейных полифосфатов ( $\bar{n}$ ) определяли по методу титрования концевых групп на автоматическом титрографе Т-360 с автоматической бюреткой ТБ-360 и рН-метром ЛПМ-60М. Величину  $\bar{n}$  рассчитывали по формуле [2]

$$\bar{n} = \frac{2 \cdot 10^3 \cdot q}{N \cdot V \cdot M},$$

где  $q$  — навеска стекла в г;  $N$  — нормальность раствора  $\text{NaOH}$ ;  $V$  — объем раствора  $\text{NaOH}$ , израсходованный на титрование слабодиссоциированных ионов водорода после подкисления раствора до  $\text{pH} \approx 3$ ;  $M$  — молекулярный вес мономерного звена ( $\text{MePO}_3$ ).

Электронномикроскопические снимки стекол были получены с помощью микроскопа УЭМВ-100А, для которого образцы готовились по методу реплик. Свежий скол стекла обрабатывали 5%-ным раствором  $\text{NaOH}$  в течение 1—2 мин. Затем производили платино-угольное оттенение поверхности под углом  $60^\circ$ .

Для выяснения возможности применения спектрально-люминесцентного метода при исследовании степени полимеризации фосфатных стекол было изучено затухание люминесценции указанных образцов, активированных редкоземельными ионами (РЗИ). Активатор вводился в исходные монофосфаты в виде  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в количестве 1 вес.%. Затухание люминесценции изучалось по точкам. Излучение стекол регистрирова-

лось в течение  $8 \cdot 10^{-3}$  сек с момента прекращения возбуждения в спектральной области с максимумами 575 и 612 нм на установке, собранной на базе спектросенситометра ИСП-73, приспособленного для фотоэлектрической регистрации спектров. Временное разрешение установки составляло  $10^{-4}$  сек [4].

Известно [5], что при исследовании затухания люминесценции растворов полифосфатов, активированных европием, длительность  $\tau$  возбужденного состояния иона активатора возрастает по мере увеличения степени конденсации фосфорной кислоты. При кристаллизации бинарных фосфатных стекол [6] доля коротких цепочек резко увеличивается, т. е. в стекле происходит интенсивная деполимеризация. Это, в свою очередь, должно отразиться на физических величинах, чувствительных к изменению структуры системы, в частности, на величине  $\tau$ . Действительно, произведенное нами исследование затухания люминесценции образцов стекловидного метафосфата кальция, подверг-

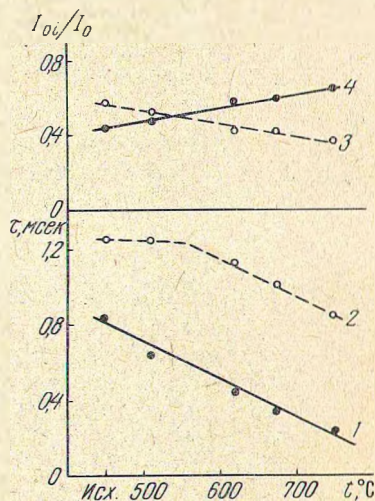


Рис. 1. Влияние температуры термообработки на относительную интенсивность  $I_{0i}/I_0$  (3, 4) центров свечения I и II и затухание люминесценции (1, 2) стекол состава  $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (1%  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ). Центры I — сплошные кривые, II — штриховые

нутых термообработке в течение двух часов при температурах 510, 620, 675 и  $750^\circ\text{C}$ , показало, что у всех образцов наблюдается свечение двух типов. Затухание каждого из свечений носит экспоненциальный характер, т. е.  $I_i = I_{0i} \cdot \exp(-t/\tau_i)$ , где  $I_i$  и  $I_{0i}$  — интенсивности свечения в некоторый момент времени  $t$  после прекращения возбуждения образца и в момент времени  $t=0$  соответственно. Свечения отличаются между собой интенсивностью и величиной  $\tau_i$ , которая по мере возрастания температуры термообработки образцов уменьшается (рис. 1, кривые 1, 2). Отнесем «короткое» свечение, характеризующееся величиной  $\tau_1$ , к центрам I, а «длительное» свечение, характеризующееся величиной  $\tau_2$ , к центрам II. Наличие двух свечений различной длительности свидетельствует о микронеоднородном строении исследованных стекол, что, по-видимому, является следствием наличия в стекле группировок с короткими и длинными цепочками  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ . Уменьшение величины  $\tau_1$  и  $\tau_2$  по мере кристаллизации стекол является результатом деполимеризации стекла и, очевидно, отражает факт укорачивания цепочек в группировках обоих типов. При этом имеет место значительное увеличение количества группировок с короткими цепочками, на что указывает резкое возрастание величины  $I_{01}/I_0$  (рис. 1, кривая 4), где  $I_0 = I_{01} + I_{02}$ .

Вышеуказанный экспериментальный материал послужил основой для проведения исследования влияния температуры получения расплава на степень полимеризации метафосфатных стекол.

Электронномикроскопическое исследование стекол состава  $\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (1%  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ),  $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (1%  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ) и промежуточных составов  $\text{MgO} \cdot$

<sup>1</sup> Здесь и далее температура дана в  $^\circ\text{C}$ .

$\cdot P_2O_5 : CaO \cdot P_2O_5 = 1 : 1$ , синтезированных при различных температурах расплава, показало (рис. 2), что структура всех образцов имеет явно выраженный микroneоднородный характер с размером отдельных микroneоднородностей каплевидной формы порядка  $0,03-0,15 \text{ мкм}$ . Причем величина ликвационных капель существенно изменяется в зависимости от температуры получения расплава. Так, стекловидный метафосфат

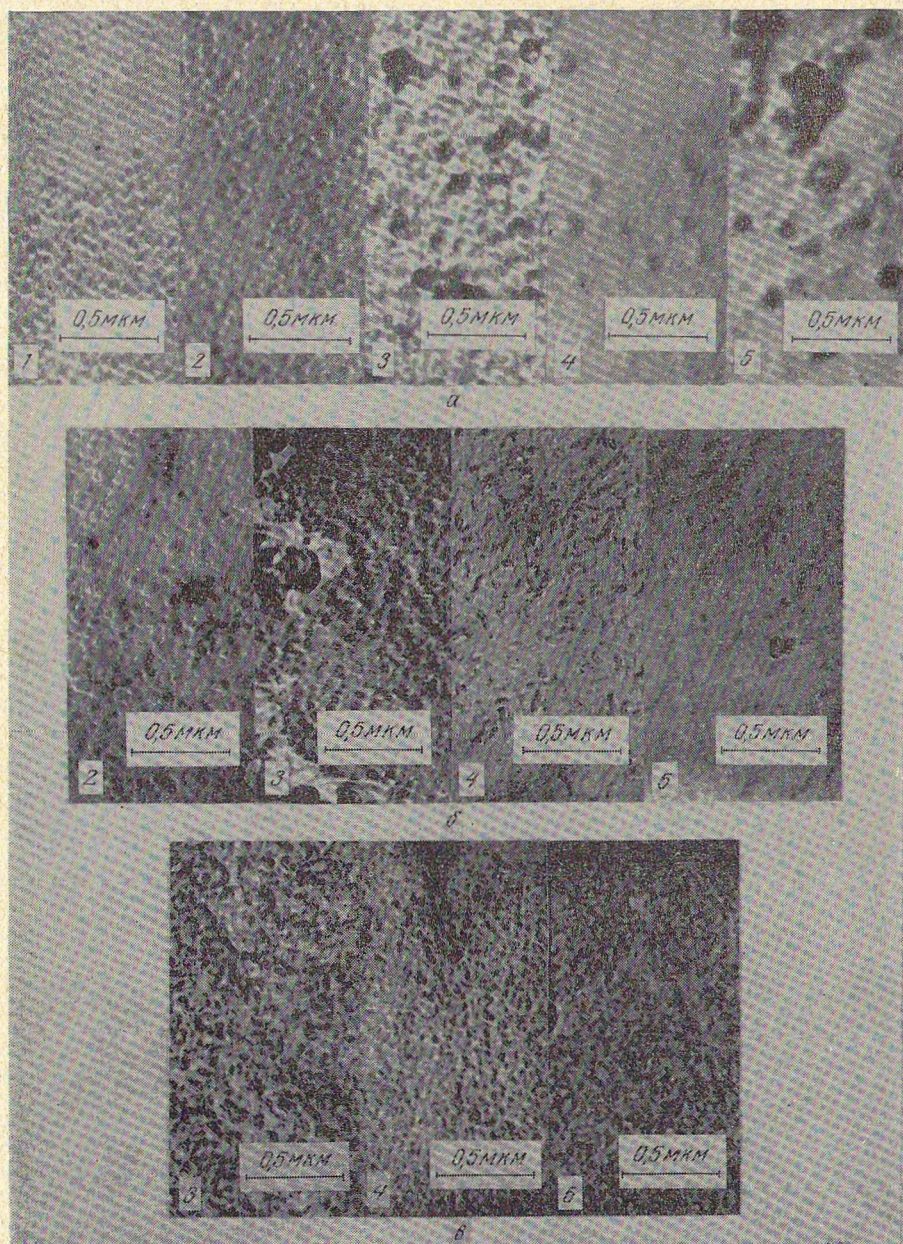


Рис. 2. Электронномикроскопические снимки метафосфатных стекол. Стекла  $CaO \cdot P_2O_5$  (а);  $CaO \cdot P_2O_5 : MgO \cdot P_2O_5 = 1 : 1$  (б) и  $MgO \cdot P_2O_5$  (в).  $T = 1000^\circ C$  (1),  $1075$  (2),  $1150$  (3),  $1225$  (4) и  $1300$  (5)

кальция (рис. 2, а), полученный при  $1000^\circ$ , имеет микронеоднородности размером  $0,03-0,07$  мкм. Увеличение температуры синтеза до  $1150^\circ$  вызывает рост количества и размера ликвационных капель. В интервале  $1150-1225^\circ$  рост размера микронеоднородностей прекращается, а затем в интервале  $1225-1300^\circ$  снова начинает изменяться в сторону уменьшения. Аналогичный характер изменения размера микронеоднородностей наблюдается и для стекловидного метафосфата магния (рис. 2, в) и смеси  $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n : [\text{Mg}(\text{PO}_3)_2]_n = 1 : 1$  (б). Определение средней степени полимеризации образцов метафосфата кальция показало убывание величины  $\bar{n}$  от 14,4 до 12,3 по мере увеличения температуры получения

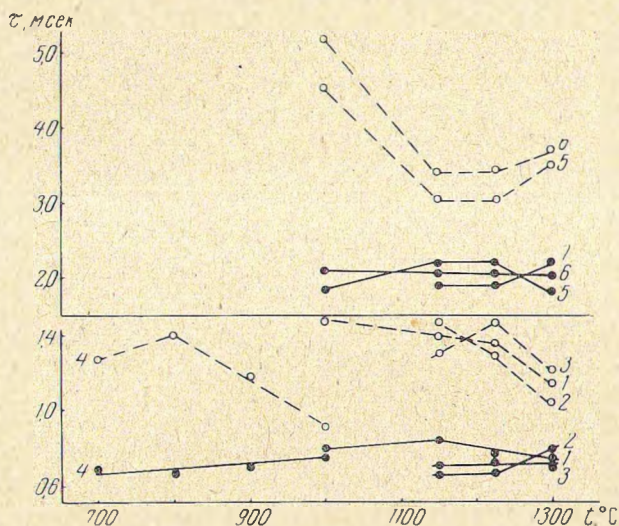


Рис. 3. Влияние температуры синтеза на затухание люминесценции метафосфатных стекол, активированных РЗИ. Центры I (сплошные кривые) и II (штриховые). 1— $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (1%  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ); 2— $\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (1%  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ); 3— $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 : \text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1$  (1%  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ); 4— $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (1%  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ); 5— $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (1%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ); 6— $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 : \text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 = 3 : 1$  (1%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ); 7— $\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (1%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )

расплава от  $1000$  до  $1300^\circ$ . Следует отметить, что на величину  $\bar{n}$  оказывает влияние несколько процессов, протекающих параллельно в расплаве. Это прежде всего деполимеризация цепочек  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  из-за улетучивания  $\text{P}_2\text{O}_5$  и разрыв кольцевых фосфатов, присутствующих в расплаве наряду с цепными, а также процесс поликонденсации, вызываемый удалением остаточной воды. Исследуя зависимость плотности, температуры кристаллизации, химической устойчивости кальций- и магнийфосфатных стекол от температуры их синтеза, было установлено наличие экстремума в области  $1150^\circ$ .

Изучение люминесценции стекловидных метафосфатов кальция и магния показало, что практически для всех образцов, синтезированных при разных температурах, наблюдается два свечения (центры I и II) разной длительности, причем интенсивность центров I значительно выше интенсивности центров II. Как следует из рис. 3 (кривая I), длительность свечения центров I стекол  $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  (1%  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ) достигает максимума при температуре синтеза  $1150^\circ$  и при дальнейшем увеличении температуры расплава до  $1300^\circ$  резко убывает. Для образцов, активированных европием (кривая 5), зависимость  $\tau_1$  от температуры расплава такая же, как и для образцов, активированных диспрозием. Что касается изменения  $\tau_2$ , то здесь наблюдается зависимость обратного характера, т. е.

с увеличением температуры расплава до  $1150^\circ$   $\tau_2$  уменьшается и затем возрастает при дальнейшем увеличении температуры.

Сопоставляя характер изменения  $\tau_1$  и  $\tau_2$  с данными электронной микроскопии и потенциометрического титрования и полагая, что  $\tau_1$  (центры I) связаны с группировками I с короткими цепями, а  $\tau_2$  (центры II) — с группировками II с длинными цепями, а также учитывая интенсивность свечения центров I и II, можно сделать вывод, что с увеличением температуры получения расплава вплоть до  $1150^\circ$  имеет место возрастание длины цепочек в группировках I, представленных в стекле в виде микрогетерогенностей каплевидной формы, и, очевидно, некоторое уменьшение длины цепочек в группировках II, представляющих матрицу стекла.

Для стекол состава  $MgO \cdot P_2O_5$  (1%  $Du_2O_3$ ) наблюдается значительное уменьшение величины  $\tau_2$  и возрастание  $\tau_1$  (рис. 3, кривая 2) с увеличением температуры синтеза. Для стекол, активированных европием (кривая 7), имеет место незначительное возрастание величины  $\tau_1$  центров I, характеризующихся максимальной интенсивностью. По-видимому, процесс деполимеризации у магнийфосфатных стекол превалирует над остальными при температуре синтеза свыше  $1300^\circ$ . Это предположение подтверждается тем, что для двойных метафосфатных стекол с соотношением  $CaO \cdot P_2O_5 : MgO \cdot P_2O_5$ , равным 1:1 и 3:1, температурная область максимального значения  $\tau$  (кривые 3, 6) вследствие большей температуры плавления  $MgO \cdot P_2O_5$  смещена в сторону более высоких температур и занимает промежуточное положение между метафосфатами кальция и магния.

В отличие от исследованных стекол в системе  $RO-P_2O_5$  в стеклах состава  $Na_2O \cdot P_2O_5$  с увеличением температуры синтеза от 700 до  $1000^\circ$  происходит процесс поликонденсации фосфатных цепочек. На это указывает возрастание величины  $\tau_1$  по мере роста температуры синтеза (кривая 4), а также результаты исследования средней степени полимеризации, которая возрастает с 4,9 до 7,3.

Такое поведение натрийфосфатных стекол по сравнению со стеклами состава  $RO \cdot P_2O_5$  объясняется тем, что из расплава натрийфосфатных стекол наряду с потерей  $P_2O_5$  имеет место улетучивание и  $Na_2O$  вследствие более слабой химической связи катиона натрия с цепочкой  $P-O-P$ .

Таким образом, с помощью спектрально-люминесцентного метода, электронной микроскопии и потенциометрического титрования установлено, что метафосфатные стекла кальция и магния являются микрогетерогенными; в них имеются группировки с короткими цепочками  $P-O-P$  (микрогетерогенности каплевидной формы) и группировки с более длинными цепями (матрица стекол).

## Литература

1. Н. М. Бобкова. Автореферат докт. дисс. Минск, 1969.
2. J. Griffith, Van Wazer. *Am. chem. Soc.*, 79, 509, 1957.
3. В. В. Герасимов, Л. И. Кузнецов-Фетисов, Е. В. Кузнецов, Т. Б. Шахмина. *Изв. АН СССР, Неорган. матер.*, 5, 1062, 1959.
4. М. Б. Ржевский. Сб. «Стеклообразные системы и новые стекла на их основе». М., Изд-во ЦНИИТЭСТРОМ, 1971, стр. 283.
5. Г. М. Гаевой, М. Е. Жаботинский, Ю. И. Красилов, Ю. П. Рудницкий, Г. В. Эллерт, В. А. Кизель. *Изв. АН СССР, Неорган. матер.*, 5, 691, 1969.
6. Г. Роусон. *Неорганические стеклообразующие системы*. М., «Мир», 1970, стр. 176.

Поступило в редакцию 4 октября 1971 г.