

ЧЕРЧЕС Г. Х., ПЕЧКОВСКИЙ В. В., КУЗЬМЕНКОВ М. И.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕКЛОВИДНЫХ ПОЛИФОСФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИИ

Известно, что стекловидные полифосфаты щелочных металлов с мольным соотношением $M_2O/P_2O_5 \geq 1$ представляют собой смеси линейных полимеров с различной степенью полимеризации и содержат небольшое количество циклических метафосфатов [1]. Зависимость многих свойств полифосфатов от длины цепи вызывает необходимость исследования их молекулярно-массового распределения (ММР). Низкомолекулярные образцы стекловидных полифосфатов щелочных металлов исследовали методом хроматографии на бумаге [2, 3], а образцы полифосфатов Na, кроме того, — методом фракционного осаждения [4, 5]. В данной работе изложены результаты исследования ММР стекловидных полифосфатов щелочных металлов с различной средней степенью полимеризации методом гель-хроматографии.

Ранее было установлено, что элюирование фосфатов (как линейных, так и циклических) через декстрановые гели подчиняется обратному молекулярно-ситовому механизму [6]. Установлено также, что в процессе гель-хроматографии стекловидных полифосфатов щелочных металлов происходит их разделение по молекулярным массам [7, 8]. Это дает возможность использовать этот метод для определения ММР фосфатных полимеров.

Исходными веществами для получения стекловидных полифосфатов щелочных металлов служили: LiH_2PO_4 , $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ч.д.а., KH_2PO_4 ч.д.а., Na_2HPO_4 ч.д.а. $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ ч.д.а., Li_2CO_3 х.ч., Cs_2CO_3 о.с.ч., $RbOH$ ч. и H_3PO_4 ч.д.а. В зависимости от соотношения M_2O/P_2O_5 в исходной смеси и температурно-временных условий синтеза, получали полифосфаты с различной степенью полимеризации [9, 10], причем образцы полифосфатов Li и Na получены со значениями степени полимеризации, лежащими в широком интервале, в то время как для полифосфатов K, Rb и Cs вследствие большой склонности к кристаллизации соответствующих метафосфатов получены только низкомолекулярные образцы.

Гель-хроматографию проводили на молселекте типа G-50; в качестве элюента использовали 0,1 M раствор KCl. Методика эксперимента описана в [8]. Среднечисловую степень полимеризации \bar{x}_n определяли методом потенциометрического титрования [11]. Потери при фракционировании составляли 2–5%.

Для построения кривых ММР использовали данные по степени полимеризации и концентрации полифосфатов в полученных фракциях. Значения степени полимеризации рассчитывали как непосредственно по результатам анализа, так и с помощью калибровочного соотношения между элюентным объемом V_e , соответствующим каждой фракции, и степенью полимеризации x полифосфатов в данной фракции, а именно: $V_e = kx + c$. Для полифосфатов Li, Na и K установлено [8], что величины $\lg |k|$ и c являются линейной функцией $\lg \bar{x}_n$. В данной работе аналогичные зависи-

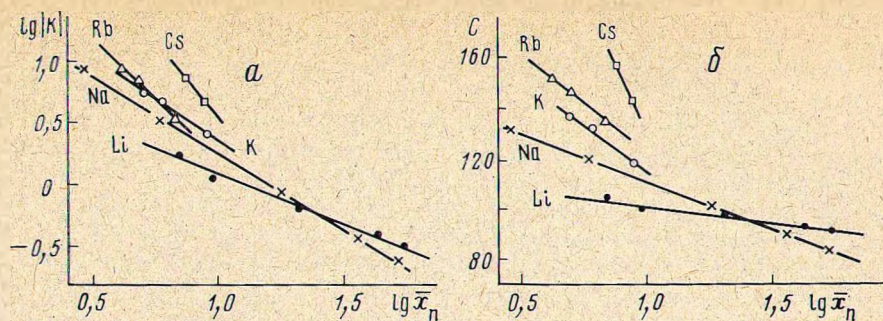


Рис. 1. Зависимость коэффициентов уравнения $V_3 = kx + c$ от $\lg \bar{x}_n$ для стекловидных полифосфатов щелочных металлов

$a - \lg|k| = f(\lg \bar{x}_n)$, $b - c = f(\lg \bar{x}_n)$

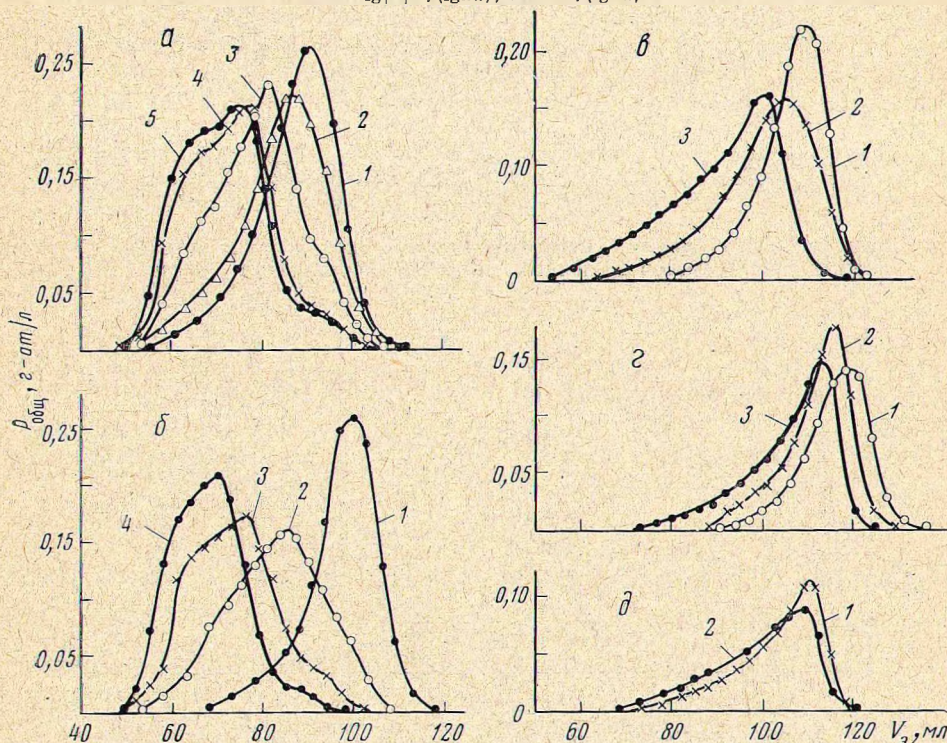


Рис. 2. Гель-хроматограммы стекловидных полифосфатов

$a - \text{Li}$, $b - \text{Na}$, $в - \text{K}$, $г - \text{Rb}$, $д - \text{Cs}$ при значениях \bar{x}_n для a : 1—6,8, 2—9,5, 3—20, 4—43, 5—55; b : 1—5,8, 2—18, 3—36, 4—53; $в$: 1—5,1, 2—6,1, 3—9,0; $г$: 1—4,2, 2—4,9, 3—6,8; $д$: 1—7,8, 2—9,2

мости получены для полифосфатов Rb и Cs и уточнены для полифосфатов K. Калибровочная зависимость для полифосфатов всех щелочных металлов представлена на рис. 1.

Изменение концентрации полифосфатов во фракциях элюата отражается на гель-хроматограммах (рис. 2). Кривые элюирования соответствующих полифосфатов с различными значениями \bar{x}_n закономерно смещены вдоль оси абсцисс в соответствии с гель-хроматографическим принципом разделения, а именно: при уменьшении \bar{x}_n полифосфата объем выхода его увеличивается. Несмотря на происходящее разделение по молекулярным массам, элюирование исследуемых образцов характеризуется широкими неразрешенными хроматограммами, и только в конце некоторых кривых (Li—4,5; Na—3,4) наблюдается небольшой пик. Методами хрома-

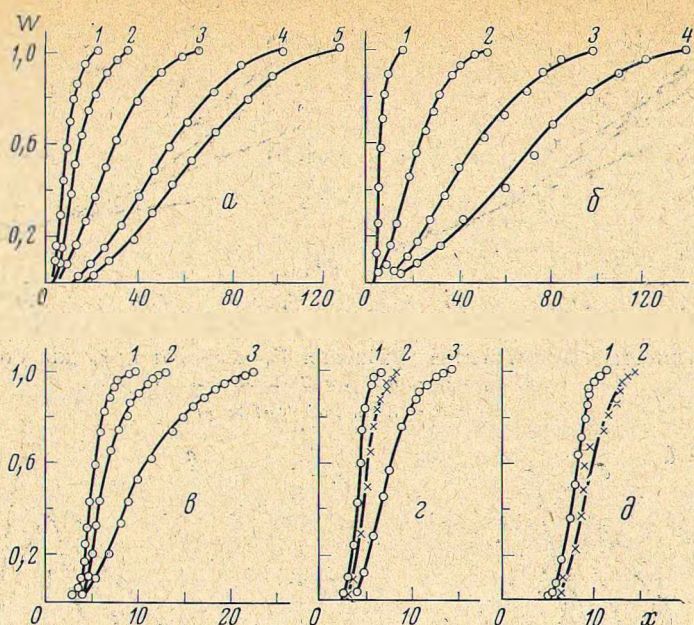


Рис. 3. Интегральные кривые распределения по степеням полимеризации стекловидных полифосфатов щелочных металлов (обозначения см. рис. 2).

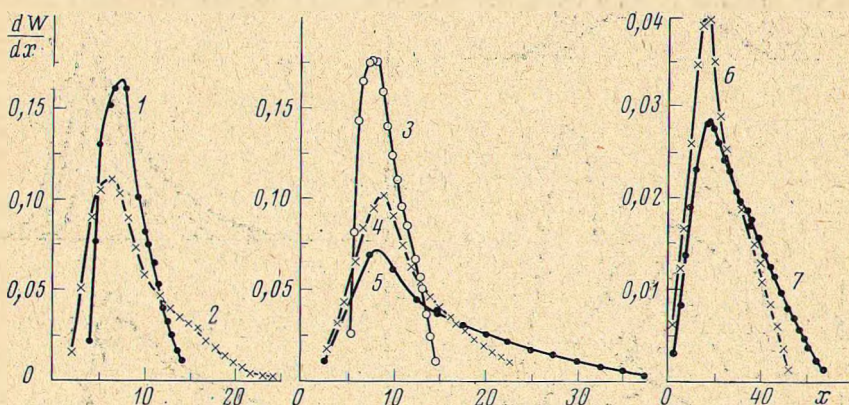


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения
 \bar{x}_n : 1—6,8 (Rb); 2—6,8 (Li); 3—9,2 (Cs), 4—9,0 (K); 5—9,5 (Li); 6—18 (Na); 7—20 (Li)

тографии на бумаге и потенциометрического титрования установлено, что появление этого пика связано с выделением присутствующего в образцах небольшого количества циклических три- и тетраметафосфатов. Они хорошо отделяются от линейных фосфатов при элюировании полифосфатов с \bar{x}_n около 30 и выше, так как в этих образцах содержится очень небольшое количество низкомолекулярных олигофосфатов, которые выходят из колонки одновременно с циклическими [6]. При уменьшении \bar{x}_n образцов содержание в них циклических фосфатов уменьшается примерно до 1—3% [1], поэтому их влияние на вид кривых и на анализ большинства фракций незначительно. Характеристики тех фракций, в которых наряду с линейными присутствуют циклические фосфаты, определяли экстраполяцией калибровочной зависимости.

Обработку результатов фракционирования для построения интегральных кривых распределения проводили по методу Шульца [12]. Зависимость кумулятивной весовой доли W от степени полимеризации показана

на рис. 3. Полученные интегральные кривые использовали для оценки ширины распределения и проверки результатов фракционирования. Для этого рассчитывали среднечисловую и средневесовую \bar{x}_w степени полимеризации [13] (таблица). Значения \bar{x}_n , найденные по кривым распределения, близки к значениям среднечисловой степени полимеризации нефракционированных полимеров, что указывает на удовлетворительное проведение анализа. Судя по значениям \bar{x}_w/\bar{x}_n , ширина распределения стекловидных полифосфатов по степеням полимеризации сравнительно невелика и имеет тенденцию к увеличению с ростом \bar{x}_n и к уменьшению при переходе от фосфатов Li к фосфатам Cs. Это можно наглядно проследить с помощью дифференциальных кривых распределения (рис. 4), которые получены числовым дифференцированием интегральных кривых [14]. Так, например, в состав образца полифосфата Li с $\bar{x}_n=6,8$ входят полифосфаты, содержащие свыше 20 атомов фосфора в цепи, в то время как в образце

Молекулярно-массовые характеристики стекловидных полифосфатов щелочных металлов

Полифосфаты	По результатам фракционирования				Полифосфаты	По результатам фракционирования				
	\bar{x}_n	\bar{x}_n	\bar{x}_w	\bar{x}_w/\bar{x}_n		\bar{x}_n	\bar{x}_n	\bar{x}_w	\bar{x}_w/\bar{x}_n	
Li	6,8	6,8	8,9	1,31	K	5,1	5,0	5,3	1,06	
	9,5	9,9	14	1,41		6,1	6,1	6,8	1,11	
	20	19	28	1,47		9,0	8,9	11	1,24	
	43	40	51	1,28		Rb	4,2	4,1	4,2	1,03
	55	53	65	1,23			4,9	4,8	5,0	1,05
Na	5,8	5,9	6,8	1,15	Cs	6,8	6,9	7,6	1,10	
	18	18	23	1,29		7,8	7,5	7,7	1,03	
	36	33	45	1,36		9,2	8,8	9,2	1,05	
	53	51	69	1,35						

полифосфата Rb с такой же среднечисловой степенью полимеризации присутствуют полифосфаты с $\bar{x} < 15$. В образцах полифосфатов Li, K и Cs со значениями $\bar{x}_n=9,0-9,5$ обнаружены полифосфаты, содержащие не более 40, 25 и 15 атомов фосфора в цепи соответственно. В области $\bar{x}_n \approx 20$ для полифосфатов Li и Na еще наблюдаются указанные закономерности, однако при $\bar{x}_n > 40$ сравнительно большая весовая доля приходится на высокомолекулярные полифосфаты, элюэнтный объем которых близок к свободному объему геля, что приводит к более значительному перекрытию фракций и возможному уменьшению, вследствие этого, рассчитанной средневесовой степени полимеризации. Очевидно, исследование этих образцов необходимо проводить, используя более пористые гели.

Молекулярно-массовое распределение стекловидных полифосфатов щелочных металлов, полученное в данной работе и описанное в [2-5], является более узким по сравнению с распределением Флори для линейных поликонденсационных полимеров. Подобное явление наблюдается нередко и объясняется главным образом зависимостью реакционной способности функциональных групп от длины цепи макромолекулы, что и было учтено при выводе функций распределения, например, в [15]. Применительно к фосфатам, уравнение Флори было модифицировано введением определенных параметров, что улучшало соответствие экспериментальных и рассчитанных ММР [16]. С другой стороны, узкое ММР характерно для полимеров, полученных в результате ионной полимеризации, и для полифосфатов Na отмечалось неплохое соответствие ММР с распределением Пуассона [4]. Это указывает на то, что при получении полифосфатов

может протекать также и реакция ионной полимеризации. Так как в процессе поликонденсации и вообще синтеза неорганических полимеров часто происходит образование циклических соединений, обладающих способностью к полимеризации [17], то присутствие циклов в образцах стекловидных полифосфатов щелочных металлов и установление возможности протекания наряду с реакцией поликонденсации реакции полимеризации позволяет предположить, что образующиеся в процессе синтеза циклические фосфаты являются мономерами ионной полимеризации. Подтверждением этому может явиться получение линейных полимеров из триметафосфата Na [18], обсуждаемое авторами с точки зрения образования радикалоподобных ионов в результате раскрытия цикла.

Таким образом, можно представить, что в процессе синтеза стекловидных полифосфатов щелочных металлов происходят реакции поликонденсации, циклизации и ионной полимеризации с раскрытием цикла. Возможность протекания этих реакций согласуется с полученным ММР, в том числе и с зависимостью ширины распределения от вида катиона. Если рост цепи происходит как в результате взаимодействия функциональных групп и удаления воды, так и в результате присоединения к растущей молекуле раскрытого цикла, то ширина распределения будет определяться тем вкладом, который каждая из этих реакций вносит в изучаемый процесс. Вполне возможно, что при переходе от фосфатов Li к фосфатам Cs вероятность поликонденсации уменьшается, а ионной полимеризации — увеличивается, что и приводит к уменьшению ширины молекулярно-массового распределения.

ВЫВОДЫ

Разработана методика определения молекулярно-массового распределения стекловидных полифосфатов щелочных металлов методом гель-хроматографии. Установлено, что ширина молекулярно-массового распределения уменьшается при переходе от фосфатов Li к фосфатам Cs. Предполагается, что образование полимеров при синтезе стекловидных полифосфатов щелочных металлов происходит в результате реакций поликонденсации, циклизации и ионной полимеризации с раскрытием циклов.

Литература

1. Ван Везер. Фосфор и его соединения. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1962.
2. Westman A. E. R., Gartaganis P. A. J. Amer. Ceram. Soc., v. 40, 293 (1957).
3. Murthy M. K., Westman A. E. R. Inorg. Chem., v. 1, 712 (1962).
4. Van Wazer J. R. J. Amer. Chem. Soc., v. 72, 647 (1950).
5. Martens W. S., Rieman W. J. Polymer Sci., v. 54, 603 (1961).
6. Ueno Y., Yono N., Ohashi S. J. Chromatogr., v. 52, 481 (1970).
7. Felter S., Dirheimer G., Ebel J. P. J. Chromatogr., v. 35, 207 (1968).
8. Черчес Г. Х., Печковский В. В., Кузьменков М. И. Ж. аналит. химия, т. 32, 33 (1977).
9. Печковский В. В., Черчес Г. Х., Кузьменков М. И. В сб. «Химия и химическая технология», вып. 8, Минск, «Высшая школа», 1975, с. 49.
10. Черчес Г. Х., Кузьменков М. И., Позднякова А. Я. Физ. и хим. стекла, т. 1, 375 (1975).
11. Van Wazer J. R., Griffith E. J., McCullough J. F. Anal. Chem., v. 26, 1755 (1954).
12. Фракционирование полимеров. Под ред. М. Кантова. М., «Мир», 1971, с. 342.
13. Шаренштейн А. И. и др. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.—Л., «Химия», 1964.
14. Teichgräber M. Faserforschung und Textiltechnik, В. 19, 249 (1968).
15. Орлова Т. М., Павлова С.-С. А., Дубровина Л. В. Высокомолекулярные соединения, А18, 916 (1976).
16. Westman A. E. R., Beatty R. J. Amer. Ceram. Soc., v. 49, 63 (1966).
17. Коршак В. В. Высокомолекулярные соединения, А18, 1443 (1976).
18. Winkler A., Thilo E. Z. anorg. allg. Chem., В. 298, 302 (1959).