

УДК 546.41'185 : 666.1

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА СТЕКЛОВИДНОГО ПОЛИФОСФАТА КАЛЬЦИЯ

Изучение состава и строения стекловидного полифосфата Ca представляет научный и практический интерес, так как система $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ является основой для получения фосфатных стекол, обладающих повышенной коррозионной стойкостью в растворах плавиковой кислоты и парах HF , и стекол, прозрачных для ультрафиолетовых лучей; кроме того, на основе этой системы можно получить комплексные фосфорные удобрения [1, 2].

Некоторые физико-химические свойства (растворимость, плотность, показатель преломления, температура деформации и др.) стекол бинарной системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ исследованы в [3—5], а структуры указанных стекол — в [6, 7]. Однако в литературе отсутствуют сведения по изучению влияния теплового прошлого на полимерный состав фосфатных стекол, являющихся типичными представителями неорганических полимеров.

Известно, что средняя степень полимеризации (\bar{n}), например натрий-фосфатных стекол, возрастает на порядок с увеличением продолжительности выдержки расплава при $700-800^\circ\text{C}$ [1]. При этом существенно изменяются некоторые свойства стекла (коэффициент термического расширения, микротвердость) в зависимости от режимов его получения [8].

Есть указания, что на степень полимеризации стекла влияет также чистота исходного сырья, парциальное давление водяных паров над расплавом и другие факторы [1, 9].

В настоящем исследовании устанавливается взаимосвязь между режимом получения расплава и полимерным составом, а следовательно, и конечными свойствами кальциевых фосфатных стекол.

Изучали влияние температурного режима синтеза стекловидных полифосфатов с $R = \text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1$ на их состав, среднюю степень полимеризации и физико-химические свойства.

Образцы стекол получали термической дегидратацией и последующим плавлением монозамещенного ортофосфата Ca (марки ч.д.а.) в силитовой печи в платиновом тигле при 1000, 1100, 1200, 1300 и 1400°C . При указанных температурах расплав выдерживали в течение часа, а затем быстро выливали на холодную стальную плиту. В результате быстрой закалки расплав застывал в виде стекла.

Химический состав полученных стекол приведен в таблице. Для определения анионного состава и степени полимеризации стекол использованы методы восходящей бумажной хроматографии и потенциметрического титрования. Образцы переводили в раствор ионным обменом со смолой «Дауэкс 50 × 12» [10].

Хроматографирование проводили на немецкой бумаге № 11 в кислом растворителе. Продолжительность растворения, как мы показали, не влия-

ет на данные хроматографического анализа стекла. В [11—13] также содержатся сведения, подтверждающие, что анионный состав фосфатных стекол при переводе их в раствор не изменяется.

Для исключения возможного протекания гидролиза в процессе ионного обмена температуру раствора поддерживали не выше 15°C , продолжительность перемешивания выбрана минимальной (15—30 мин), а получаемые поликислоты немедленно нейтрализовали раствором аммиака по фенолфталеину.

На рис. 1 приведена хроматограмма стекловидного полифосфата Ca, синтезированного при 1000°C . На ней наблюдаются пять полифосфатных



Рис. 1

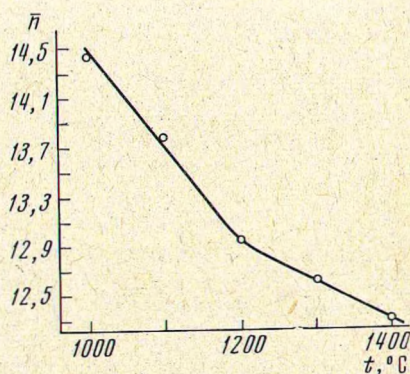


Рис. 2

Рис. 1. Хроматограмма стекловидного полифосфата Ca, синтезированного при 1000°C

1 — тетра-, 2 — пента-, 3 — гекса-, 4 — гептаполифосфат, 5 — старт

Рис. 2. Изменение степени полимеризации стекловидного полифосфата Ca в зависимости от температуры синтеза

форм: тетра-, пента-, гекса-, гептаполи- и высокомолекулярные фосфаты. Кроме того, на отдельных хроматограммах наблюдали появление следов орто-, пиро- и триполифосфатов.

Хроматограммы образцов, полученных при других температурах, не отличаются по анионному составу.

Для определения анионного состава полифосфата Ca, в зависимости от температуры синтеза, использовали также метод потенциометрическо-

Химический состав кальциево-фосфатных стекол

Компоненты стекла	Состав стекла (вес. %) при температуре синтеза, $^{\circ}\text{C}$					Теоретический состав
	1000	1100	1200	1300	1400	
CaO	28,56	28,66	28,98	28,99	29,09	28,3
P ₂ O ₅	71,63	71,61	71,18	71,03	70,87	71,7
Σ	100,18	100,27	100,16	100,02	99,96	100

го титрования, так как исследуемые образцы имеют цепочечное строение при относительно малом содержании кольцевых фосфатов [11—13].

Цепочечное строение полифосфатов Са подтверждается хроматографическим исследованием и характером кривой потенциметрического титрования поликислот. На хроматограмме, полученной в щелочном растворе, наблюдаются лишь следы кольцевых фосфатов, а кривые потенциметрического титрования имеют два перегиба (в областях рН, где оттитровываются срединные и концевые Н⁺-ионы).

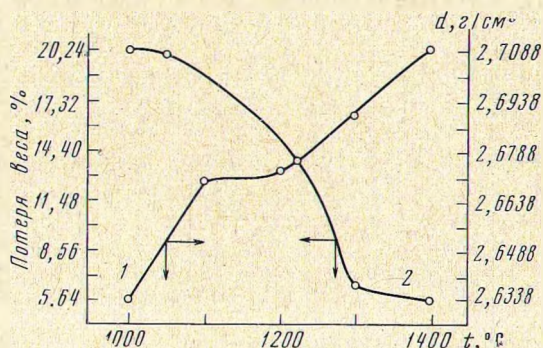


Рис. 3. Изменение плотности (кривая 1) и химической устойчивости (кривая 2) образцов стекловидных полифосфатов Са, полученных при различных температурных режимах

Полифосфатные кислоты титровали 0,01 N раствором NaOH. Потенциметрическое титрование поликислот проводили на автоматическом титраторе с рН-метром ЛПМ-60М. Среднюю степень полимеризации определяли по методу титрования концевых групп.

Результаты потенциметрического титрования растворенных образцов приведены на рис. 2. Величина \bar{n} уменьшается с увеличением температуры получения расплава от 14,42 до 12,30, т. е. в расплаве идет процесс деполимеризации фосфатных цепочек.

По-видимому, такое изменение \bar{n} связано с потерей P₂O₅ из расплава (см. выше) при термической диссоциации полифосфата Са, скорость которой с повышением температуры резко увеличивается [14]. При этом нарушается динамическое равновесие между различными видами молекул и полимерные цепочки Р — О — Р рвутся. Число молекул с короткими цепочками возрастает, что приводит к изменению величины \bar{n} , которая связана с относительным содержанием окислов R выражением $\bar{n} = 2/(R - 1)$.

Процесс деполимеризации, протекающий в расплаве полифосфата Са, вызывает изменение физико-химических свойств получаемых стекол (рис. 3).

Как видно из рис. 3, плотность, являющаяся очень чувствительным показателем структурных изменений в стекле, возрастает с повышением температуры, а следовательно, — с понижением величины \bar{n} стекла.

Это объясняется тем, что в стекле с меньшей степенью полимеризации за счет возрастания количества молекул с короткими цепочками происходит более плотная их упаковка.

В свою очередь, это вызывает также повышение химической устойчивости стекла по отношению к раствору щелочи (рис. 3).

ВЫВОДЫ

Методом бумажной хроматографии установлено, что в составе стекловидных полифосфатов Са, независимо от температуры их получения, присутствуют тетраполи-, пентаполи-, гексаполи-, гептаполи- и более высокомолекулярные фосфаты.

Потенциометрическим титрованием установлено, что с повышением температуры синтеза полифосфата Са в нем идет процесс деполимеризации, вызывающий изменение физико-химических свойств твердых стекол.

Литература

1. В. Везер. Фосфор и его соединения. Изд-во иностр. лит., М., 1962.
2. К. П. Азаров, Ю. А. Ждапов, М. Ф. Скалозубов. Тр. Новочеркасск. политехн. ин-та, т. 47/61, 1958, стр. 3.
3. Канадзава Такафуми, Икэда Масаеси, Кавадзоэ Хироси, Егё Кёкайси. J. Ceram. Soc. Japan, 77, № 885, 163 (1969).
4. T. R. Meadowcroft, F. D. Rickardson. Trans. Faraday Soc., 61, № 1, 54 (1965).
5. М. И. Кузьменков, В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, М. Б. Ржевский, А. С. Шульман. Химия и технология конденсированных фосфатов. «Наука», Алма-Ата, 1970, стр. 37.
6. J. Biscoe, A. G. Pincus, C. S. Smith, B. E. Warren. J. Amer. Ceram. Soc., 24, 116 (1941).
7. А. И. Сохлаков. Докт. дис., М., 1970.
8. В. В. Герасимов, Л. И. Кузнецов-Фетисов, Е. В. Кузнецов, Т. Б. Шахшина. Ж. неорган. материалы, 5, 1062 (1969).
9. A. Winkler, E. Tilo. Z. anorgan. Chem., 298, 302 (1959).
10. А. С. Шульман. Канд. дис., М., 1969.
11. В. В. Печковский, Л. Н. Щегров, А. С. Шульман. Изв. КазССР. Сер. хим., № 3, 13 (1968).
12. M. K. Murthy, M. J. Smith, A. E. R. Westman. J. Amer. Ceram. Soc., 44, 97 (1967).
13. E. Tilo, J. Grunze. Z. anorgan. Chem., 290, 209 (1957).
14. В. А. Урих, В. В. Тихонов, Д. З. Серазетдинов. Химия и технология минеральных удобрений и природных солей. «Наука», Алма-Ата, 1969, стр. 31.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила
6 мая 1971 г.