

В.В. Печковский, Г.Х. Черчес, М.И.Кузьменков

## ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКЛОВИДНЫХ ПОЛИФОСФАТОВ НАТРИЯ С ОПРЕДЕЛЕННЫМ МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСОМ

В различных областях народного хозяйства ( текстильной , огнеупорной, горно—рудной промышленности, при водоподготовке и т.д.) широко используется стекловидный полифосфат натрия (гексаметафосфат). Выпускаемый промышленностью продукт обычно представляет собой смесь полифосфатов натрия различной степени полимеризации [1]. В то же время известно, что физико—химические свойства стекловидных полифосфатов натрия и их водных растворов (вязкость [2,3], способность к комплексообразованию [4], теплопроводность [5], вяжущие свойства [6] и т.д.) изменяются в зависимости от молекулярного веса входящих в их состав полифосфатов. Так, например, ранее было показано [7], что наибольшая механическая прочность магнезитовых огнеупоров на связке из полифосфата натрия достигается при средней степени полимеризации, равной 20—25.

В этой связи представляло интерес получить полифосфаты натрия с определенной степенью полимеризации.

Эта задача в принципе может решаться как путем фракционирования полифосфатов с помощью гель—хроматографии [8], так и путем варьирования некоторых технологических параметров синтеза.

Целью данной работы явилась разработка технологических режимов для получения стекловидных полифосфатов натрия с определенным молекулярным весом. Было исследовано влияние температуры, продолжительности выдержки расплава, а также мольного соотношения  $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} / \text{P}_2\text{O}_5$  на средний молекулярный вес ( $\bar{M}$ ) стекловидных полифосфатов натрия.

При проведении лабораторных исследований использовали  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  квалификации "чда", из



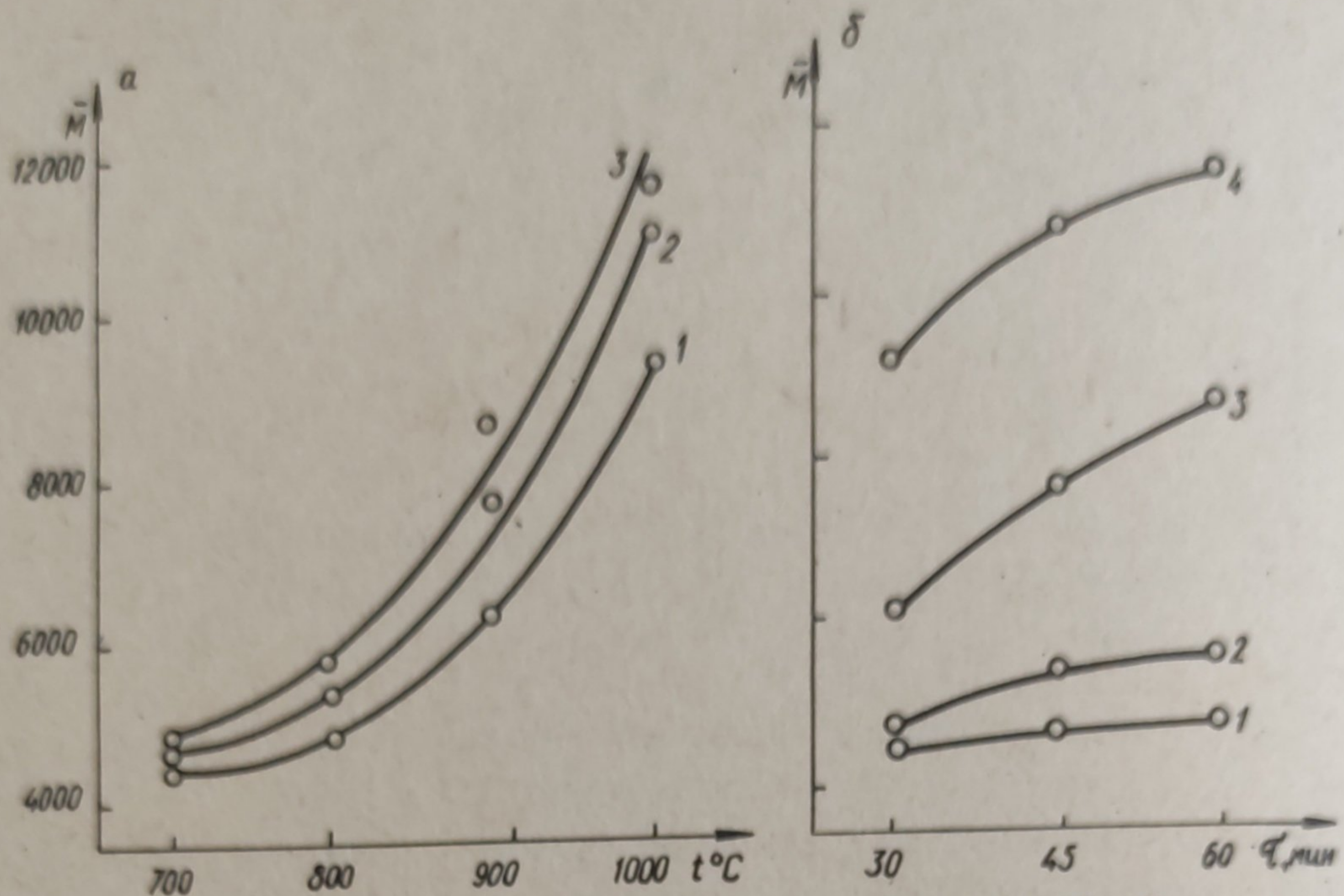


Рис. 1. Влияние температуры и продолжительности синтеза на молекулярный вес,  $\bar{M}$  стекловидных полифосфатов натрия, полученных из  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : а - 1 + 3 - продолжительность синтеза 30, 45 и 60 мин, соответственно; б - 1 + 4 - температура 700, 800, 900 и 1000 $^{\circ}\text{C}$ , соответственно.

которых получали плав при температурах 700–1000 $^{\circ}\text{C}$ . Количество  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в исходных смесях составляло в мольных долях 0,60; 0,70; 0,80; 0,95; 1,00. Расплав отливали на стальную плиту.

Полученные образцы были прозрачны, бесцветны, растворимы в воде и состояли, по данным потенциометрического титрования и количественной хроматографии на бумаге, в основном из цепных фосфатов, а также кольцевых, тримета- и тетраметафосфата натрия в количестве  $\sim 5$  вес. % (в пересчете на  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Среднечисловой молекулярный вес полифосфатов определяли потенциометрическим титрованием концевых групп раствором  $\text{NaOH}$  по методике [9].

На рис. 1, 2 приведены данные по влиянию температуры, продолжительности выдержки плава при конечной температуре и состава исходной смеси при различных температурах на молекулярный вес получаемых полифосфатов натрия.

Как видно из рисунков, температура оказывает значительное влияние на величину молекулярного веса, причем это влияние



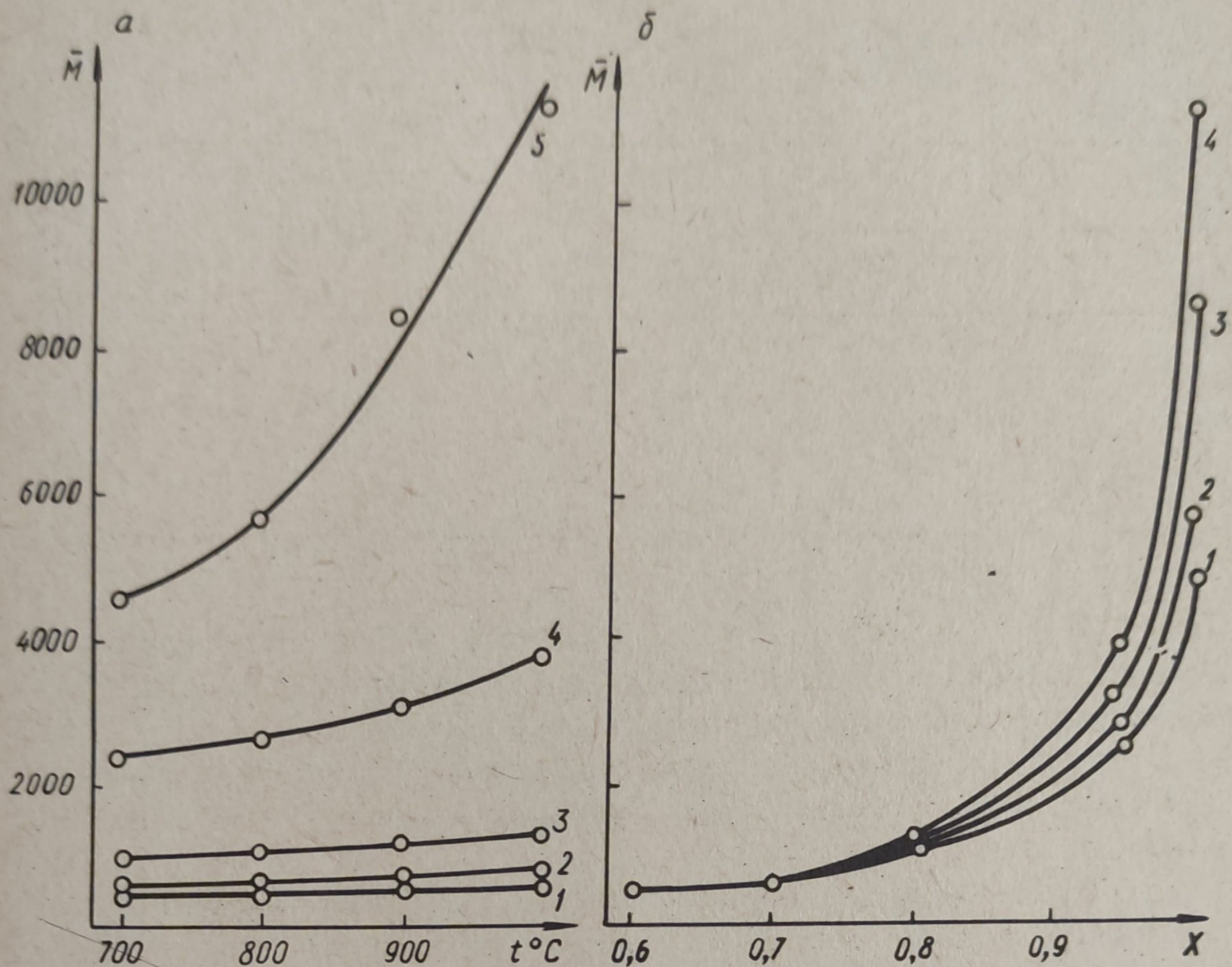


Рис. 2. Зависимость молекулярного веса полифосфатов  $\bar{M}$  от состава исходной смеси и температуры получения натриево-фосфатных стекол (продолжительность выдержки 1 час): а - 1 ÷ 5 - мольные доли  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (X) соответственно равны 0,6, 0,7, 0,8, 0,95, 1,0; б - 1 ÷ 4 - температура 700, 800, 900 и 1000°С, соответственно.

усиливается при уменьшении в исходной смеси динатрийфосфата. Увеличение продолжительности синтеза в пределах 1 ч приводит к некоторому повышению молекулярного веса, а при длительном выдерживании - к значительному возрастанию его (например, при выдерживании расплава в течение 5 ч при 700° получили полифосфаты натрия с  $\bar{M} \sim 10000$ ).

Лабораторные данные находятся в соответствии с результатами [10] и позволяют установить условия получения стекловидных полифосфатов натрия со значениями молекулярного веса в пределах 600-11500 и дать рекомендации для выпуска их в промышленном масштабе. Растворы мононатрийфосфата и смеси



Табл. 1. Условия получения заводских образцов полифосфатов натрия

Состав раствора, % вес.		Температура, °С	Среднечисловой молекулярный вес
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$		
27,7	19,8	800	650
44,7	5,34	800	1000
46,2	0,28	800	2000
45,9	-	1000	3340

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  получали в нейтрализаторах из кальцинированной соды и термической фосфорной кислоты. Термическую поликонденсацию растворов плотностью 1,39-1,41 г/см<sup>3</sup> проводили в полимеризационной печи непрерывного действия. Образующийся плав сливался на валки, охлаждаемые водой.

Было исследовано влияние состава исходного раствора и температуры расплава на величину молекулярного веса получаемых полифосфатов натрия. Состав растворов, температура плава и средний молекулярный вес полученных полифосфатов натрия приведены в таблице.

Закономерности влияния наиболее эффективных технологических параметров – температуры и состава исходной смеси на величину молекулярного веса полифосфатов натрия в заводских и лабораторных условиях имеют одинаковый характер

Таким образом, установлена возможность получения стекловидных полифосфатов натрия с определенным средним молекулярным весом в промышленном масштабе.

#### Л и т е р а т у р а

1. В.В. Печковский, М.И. Кузьменков, Г.Х. Черчес, Т.И. Баранникова. Тез. докл. УШ Всесоюзной научной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений. Одесса, 1972, 6.
2. U.P. Strauss, E. H. Smith, P.I. Winemann. J. Amer. Chem. Soc. 75, 3935 (1953).
3. U.P. Strauss, E.H. Smith. J. Amer. Chem.



Soc. 75, 6186 (1953). 4. Л.Н. Реутович и др. Труды  
ЛенНИИГИПФОХИМа, вып. 4, 72 (1971). 5. T. T s u b a k i,  
M. Hattori, M. Tanaka. Koll-Z. und Z. Polym, 225,  
112 (1968). 6. P. di Bello, A.M. Pradel. Interce-  
ram. 17, 232 (1968). 7. Ю.А. Пирогов и др. Огнеупоры, №5,  
55 (1973). 8. В.В. Печковский, М.И. Кузьменков, Г.Х.  
Черчес. Неорганические материалы, 9, 105 (1973). 9. J.R. Van  
Waser et al. Analyt. Chem. 26, 1755 (1954). 10. A.C. Chat-  
terji, H.N. Bhargava. J. Polym. Sci 35, 235 (1959).