

УДК 546.186

О.Ю. ФИШБЕЙН

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРОВ НА СТРОЕНИЕ АНИОНА В КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТАХ

С использованием ЯМР- и ЯГР-спектроскопии показано, что при введении модификаторов в ультрафосфатные стекла происходит трансформация точек разветвления в обычные срединные группы. Избыток модификатора оказывает только деполимеризующее влияние.

Конденсированные фосфаты наряду с многочисленными кристаллическими формами легко образуют стекла, структура которых изучена недостаточно. Однако их свойства помимо состава и условий синтеза существенно зависят и от строения фосфатного аниона. Исследования взаимосвязи состава, структуры и свойств стеклообразных фосфатов позволяют осуществлять направленный синтез материалов с заданными растворимостью, гидролитической устойчивостью, антифрикционными, ингибирующими и другими свойствами.

Синтез поли- и ультрафосфатов натрия, модифицированных оксидами кремния, железа и алюминия, осуществляли в алундовых тиглях в муфельной печи при температуре 700–900 °С, где расплав выдерживался 30–60 мин, после чего он подвергался резкой закалке между массивными медными пластинами в целях фиксации стеклообразного состояния. При этом были получены гомогенные прозрачные стекла, составы и свойства которых представлены в табл. 1.

Для исследования координационных и валентных переходов железа синтезированы поли- и ультрафосфатные стекла, составы которых приведены в табл. 2. Ультрафосфатные стекла получали введением в состав исходной шихты расчетного количества (сверх 100%) дифосфата аммония, который при температуре синтеза выделяет аммиак и воду. Таким образом, введение дифосфата аммония эквивалентно добавке оксида фосфора в исходный полифосфатный состав, в результате чего R снижается.

Таблица 1. Химический состав синтезированных фосфатов

№ образца	R= MeO/P ₂ O ₅	Добавка SiO ₂ , мол.%	Степень полиме- ризации, n	Растворимость, отн.%
1	1,0	0,0	132	100
2	1,0	2,0	56	100
3	1,0	4,0	46	100
4	1,0	6,0	27	100
5	1,0	8,0	17	100
6	1,0	10,0	12	100
7	0,85	0,0	32	100
8	0,85	2,0	38	100
9	0,85	4,0	18	100
10	0,85	6,0	11	100
11	0,85	8,0	10	100
12	0,85	10,0	8	100
13	0,7	0,0	19	100
14	0,7	2,0	27	100
15	0,7	4,0	22	100
16	0,7	6,0	13	100
17	0,7	8,0	12	100
18	0,7	10,0	9	100

Координационные и валентные переходы железа в синтезированных поли- и ультрафосфатах исследовали с использованием ИК-, УФ- и ЯГР-спектроскопии. Данные по УФ- и ИК-спектрам полученных стекол не приводятся, так как они были малоинформативны.

Большую информацию о структуре синтезированных продуктов удалось получить с использованием ЯГР-спектроскопии стекол. На рисунке представлены спектры ЯГР поли- и ультрафосфатных

Таблица 2. Состав синтезированных полимерных фосфатов натрия, модифицированных катионами железа и алюминия

№ образца	NaPO ₃		Fe(PO ₃) ₃		Al(PO ₃) ₃		(NH ₄) ₄ P ₂ O ₇ сверх 100%	
	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%	мас.%	мол.%
ПФ 1	88,0	95,6	12,0	4,4	-	-	-	-
ПФ 2	80,0	91,9	11,0	4,3	9,0	3,8	-	-
УФ 1	78,8	87,4	10,7	4,1	-	-	10,5	8,5
УФ 2	72,2	84,3	9,8	3,9	8,2	3,5	9,7	8,2

Спектры ЯГР стеклообразных поли- и ультрафосфатов натрия, модифицированных оксидами железа и алюминия:
 1 – стекло ПФ 1; 2 – стекло ПФ 2;
 3 – стекло УФ 1; 4 – стекло УФ 2

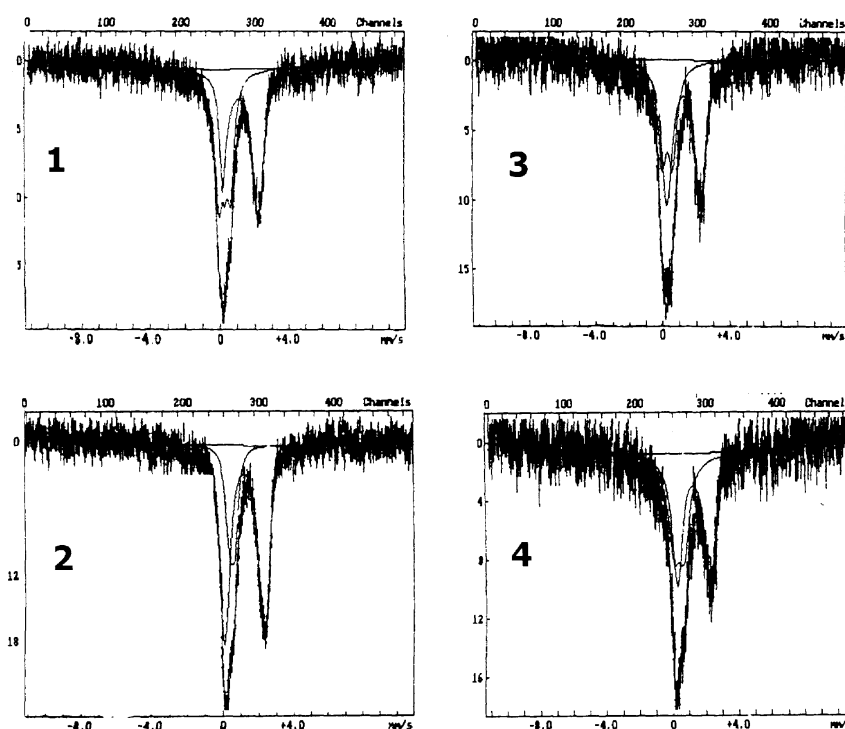


Таблица 3. Основные параметры дублетов ЯГР-спектров синтезированных поли- и ультрафосфатных стекол (нумерация образцов та же, что в табл. 2)

№ п/п	Параметры дублета	Синтезированные стекла			
		ПФ 1	ПФ 2	УФ 1	УФ 2
1	I_{01} , %	1,556	1,452	1,125	1,320
2	I_{s1} , mm/s	0,4843	0,5016	0,3654	0,3126
3	Q_{s1} , mm/s	0,4062	0,3013	0,6219	0,6405
4	A_{11} , %	0,7782	0,7261	0,5625	0,6600
5	A_{21} , %	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
6	W_{11} , mm/s	0,5108	0,4921	0,8545	0,6418
7	W_{21} , mm/s	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000

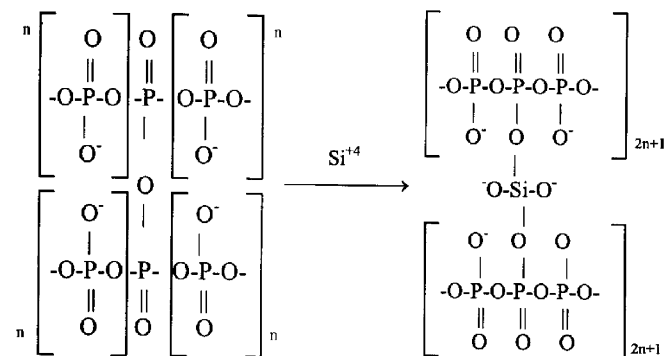
стекло, состав и основные параметры дублетов ЯГР-спектров которых приведены в табл. 3.

Подобные координационные переходы являются следствием того, что по сравнению со связями Fe–O связи Al–O более прочны, характеризуются большей степенью ковалентности и алюминий вытесняет железо из трехмерной сетки фосфатного аниона. В ультрафосфатных стеклах величина квадрупольного расщепления в 1,5–2 раза выше, чем в полифосфатных стеклах того же состава, что свидетельствует о преимущественно четырехкоординированном состоянии железа.

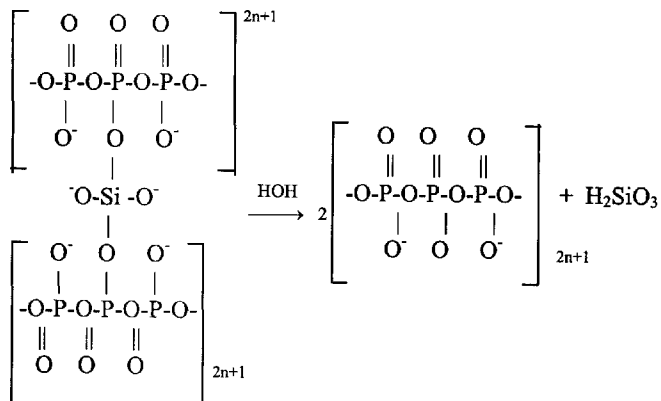
Анализ ЯМР-спектров водных растворов синтезированных образцов (см. табл. 1) свидетельствует об экстремальной зависимости средней степени полимеризации от количества добавки SiO_2 для ультрафосфатов натрия и экспоненциальной – для по-

лифосфатов натрия. Иными словами, введение модификатора в полифосфат приводит к обычной деполимеризации цепи фосфатного аниона, а для ультрафосфатов при малых концентрациях добавок наблюдается обратный процесс.

По-видимому, ионы кремния вытесняют точки разветвления из ультрафосфатной структуры, соединяя связями Si–O–P полифосфатные фрагменты, ранее соединенные связями P–O–P точек разветвления. Этот механизм схематично можно представить следующим образом:



При растворении таких кремнийсодержащих ультрафосфатов связи Si–O–P должны гидролизироваться в первую очередь с образованием в растворе кремниевой кислоты и полифосфатных фрагментов, характеризующихся большей длиной цепи, чем у исходных ультрафосфатов, согласно схеме:



Действительно, анализ спектров ЯМР ультрафосфатных стекол показал, что с ростом содержания в образцах оксида кремния средняя степень полимеризации фосфатных фрагментов в растворе вначале растет и лишь при больших концентрациях начинает снижаться (см. табл. 1).

Таким образом, механизм деполимеризующего действия модифицирующих добавок определяется

помимо прочих факторов R исходного стекла и для ультрафосфатов в области малых концентраций добавок наблюдается увеличение средней степени полимеризации фосфатных фрагментов в растворе по сравнению с исходным стеклом. Установлено также, что введение оксида алюминия в железосодержащие фосфатные стекла способствует увеличению координации иона железа по кислороду.

Резюме

Ультрафосфатты шыныларға модификаторларды енгізген жағдайда тармақталған нүктелердің қарапайым орталық топтарға трансформациялануы ЯМР- және ЯГР-спектроскопиясы арқылы көрсетілген. Модификатордың артық мөлшері тек қана деполимерлену әсеріне ұшыратады.

*Институт химических наук
им.А.Б.Бектурова МОН РК,
г.Алматы*

Поступила 17.01.2006 г.