

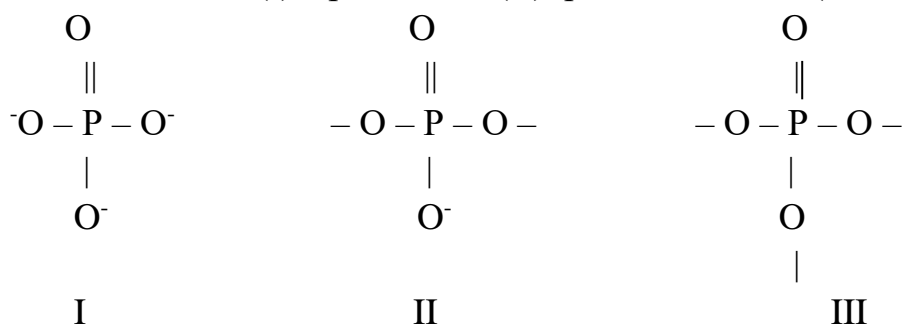
# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ФОСФАТОВ КАК ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

## 1.1 Состав, структура и важнейшие свойства полимерных фосфатов

Одной из отличительных особенностей фосфатов является способность к образованию полисоединений различного типа. Фосфаты, содержащие в молекуле более одного атома фосфора и имеющие Р-О-Р-связи, называются полимерными или конденсированными.

Конденсированные фосфаты являются уникальным классом неорганических соединений, которые, подобно органическим веществам, образуют гомологические ряды олигомерных и полимерных производных, устойчивых не только в твердом состоянии, но и в водных растворах, что определяет разнообразные сферы их применения: с одной стороны в качестве водно-растворимых ионообменников и комплексообразующих веществ, детергентов, ингибиторов роста кристаллов  $\text{CaSO}_4$ , флотационных агентов, а с другой – в качестве термостойких связующих и клеев, материалов для квантовой электроники, волоконной оптики, катализаторов, удобрений пролонгированного действия и др.

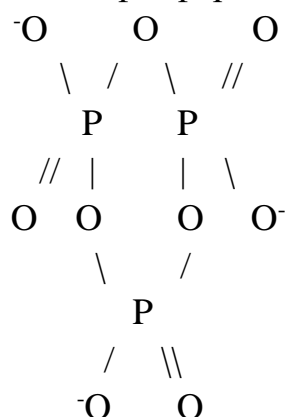
Согласно современным представлениям [1-3], конденсированные фосфаты построены из отдельных структурных единиц – фосфоркислородных тетраэдров  $\text{PO}_4$ : конечных (I), срединных (II), разветвленных (III):



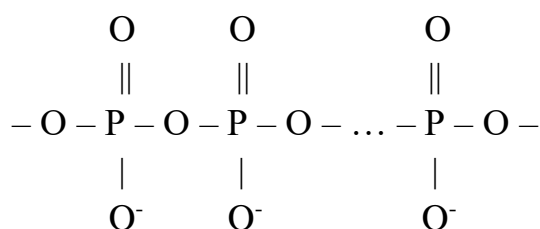
Тетраэдры  $\text{PO}_4$  в конденсированных фосфатах никогда не соединяются через общее ребро или грань, но каждый тетраэдр может иметь максимально три общие вершины с соседними тетраэдрами. В зависимости от способа соединения этих единиц различают следующие группы: кольцевые, цепные и разветвленные полимерные фосфаты.

Общей характеристикой полифосфатов, позволяющей формально относить фосфат к той или иной группе, является молярное отношение оксидов металлов и фосфора  $\text{MeO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$  (Me – один эквивалент), которое принято обозначать символом R. Так, у монофосфата R имеет значение, равное трем; при  $R=1$  имеем циклофосфаты; область фосфатов со значением  $R < 1$  относится к ультрафосфатной; а в области  $1 < R < 3$  существуют полифосфаты.

К цикло- или кольцевым относятся фосфаты циклического строения состава  $(\text{MePO}_3)_n$ , в которых тетраэдры  $\text{PO}_4$  соединяются общими вершинами в кольцо из чередующихся атомов фосфора и кислорода следующего вида:



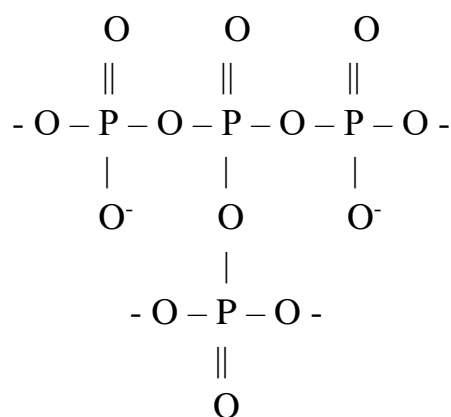
Цепные или линейные полифосфаты соответствуют составу общей формулы  $\text{Me}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  и имеют вид:



В зависимости от длины цепи различают две группы соединений внутри гомологического ряда линейных полифосфатов [3]: олигофосфаты ( $n$  до 10-12) и высокомолекулярные фосфаты ( $n$  от 10 до  $\infty$ ). Высокомолекулярные фосфаты отличаются от низкомолекулярных тем, что две  $\text{OH}$ -группы у концевых тетраэдров  $\text{PO}_4$  практически не замещаются на ионы металла, поэтому вместо формулы олигофосфатов  $\text{Me}_{n+2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  для высокополимеров она имеет вид  $\text{Me}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ .

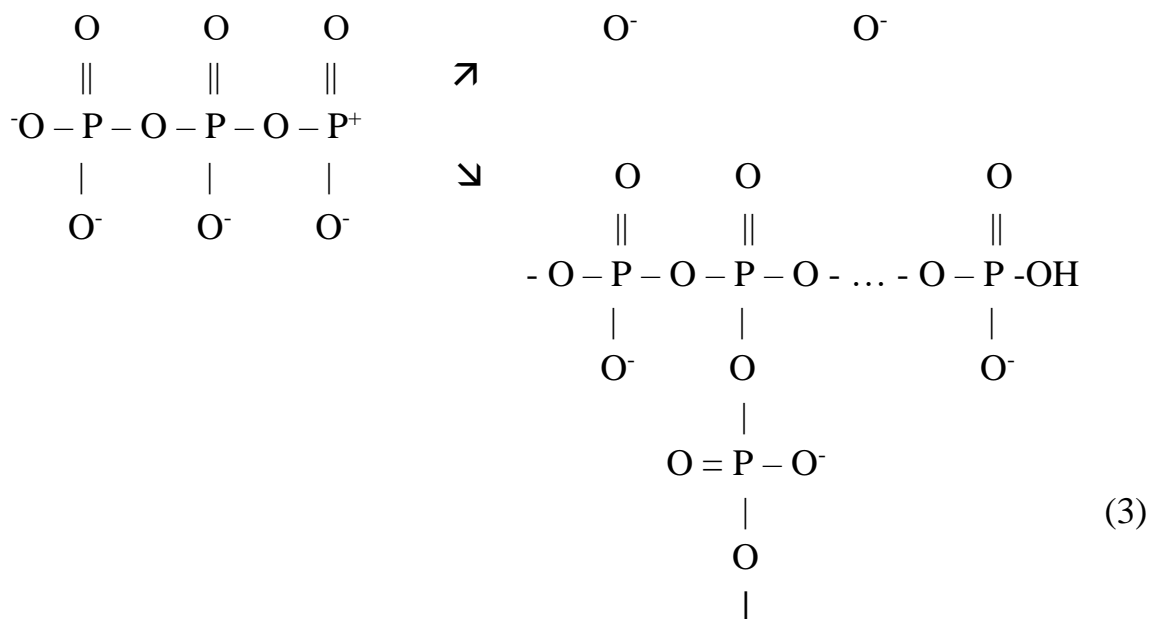
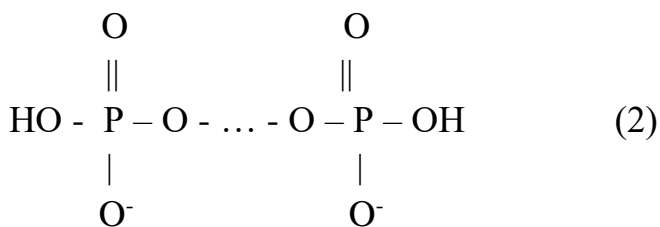
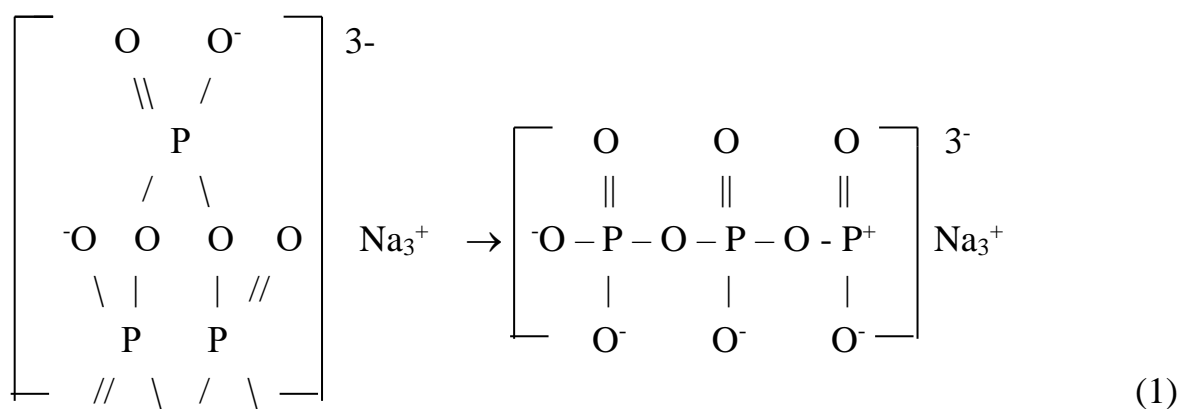
Характерной особенностью третьей группы конденсированных фосфатов – разветвленных или ультрафосфатов – является наличие в структуре третичных тетраэдров  $\text{PO}_4$ , которых нет в полифосфатах и циклофосфатах.

Общая формула, отвечающая строению ультрафосфатов,  $\text{Me}_{n+2m}\text{P}_n\text{O}_{3n+m}$  ( $1 \leq m \leq n/2$ ). Ультрафосфаты представляют собой поперечносвязанные или сетчатые полимеры вида:



При этом, авторами [4] было установлено, что стеклообразные ультрафосфаты натрия состоят из колец циклофосфата, соединенных между собой полифосфатными цепями, тогда как ультрафосфаты калия и кальция состоят только из полифосфатных цепей.

Механизм образования третичных групп  $PO_4$  рассмотрен Винклером и Тило [5]. Ими предложена схема образования точек разветвления. При плавлении триметафосфатное кольцо расщепляется на анионные радикалы с образованием отрицательно заряженного атома кислорода на одном и положительно заряженного атома фосфора на другом конце радикала (1). Такие “би-радикалы” имеют тенденцию группироваться в высокомолекулярные цепные анионы (2,3). В случае присоединения положительно заряженного фосфора и отрицательно заряженного кислорода внутри цепи (3) образуются третичные  $PO_4$ -группы:



Состав конденсированных фосфатов обычно выражают при помощи общей формулы



где  $M$  - эквивалент катиона,  $R$  - соотношение  $M_2O/P_2O_5$  или  $M/P$ .

Однако, общая формула сама по себе еще не определяет принадлежность соединения к той или иной структурной группе, поскольку соединения одного и того же состава могут относиться к разным структурным группам.

Для известного состава принадлежность к той или иной структурной группе определяется содержанием концевых ( $PO_3$ ), срединных ( $PO_2$ ) групп и наличием точек разветвления. Циклические структуры содержат только срединные группы, а линейные - не более двух концевых групп. Одной из мер оценки молекулярного состава конденсированных фосфатов помимо  $R$  является также средняя степень полимеризации, которую определяют методом потенциометрического титрования растворов синтезированных фосфатов или с помощью ЯМР  $^{31}P$  спектроскопии [6-10]. Средняя степень полимеризации  $n$  связана с  $R$  следующим соотношением:  $R = (n+2)/n$  [3].

В целом необходимо отметить, что задача изучения молекулярного состава конденсированных фосфатов является одной из наиболее сложных задач в химии полимерных фосфатов, которая еще более усложняется, если образец плохо растворим в воде.

Кроме деления фосфатов по структурному признаку ряд авторов [11-14] считает рациональным деление полимерных фосфатов на кристаллические и стеклообразные. Установлено, что высокомолекулярные фосфаты, содержащие сотни и тысячи структурных единиц, могут быть получены в кристаллическом виде, тогда как полифосфаты с  $7 < n < 200$  не кристаллизуются. Ван Везер [3] объясняет это тем, что высшие члены гомологического ряда полифосфатов не встречаются в виде индивидуальных соединений, а представляют собой смеси молекул различного, но близкого между собой размера. При значительном увеличении длины цепи различия в размере отдельных молекул смеси становятся не столь заметными и замещение одной молекулы на другую в растущем кристалле не препятствует его росту. В противоположность этому смеси из цепей средних размеров не кристаллизуются - различия в размере отдельных молекул более ощутимы и замещение одного члена ряда другим создает пространственные затруднения и препятствует росту кристалла.

Стеклообразные полимерные фосфаты щелочных металлов характеризуются высокой скоростью растворения в воде, при этом в водную фазу переходят как моно-, так и полифосфаты с различной длиной цепи [15]. Стеклообразные полифосфаты щелочноземельных металлов, а также  $d$  - элементов обладают низкой водной растворимостью, повысить которую можно путем введения в состав фосфата оксида щелочного металла [16-18].

Профессором Д.З.Серазетдиновым с сотрудниками изучена растворимость стекол эвтектических составов систем  $KPO_3 - Zn(PO_3)_2$ ;  $KPO_3 - Cu(PO_3)_2$ ;  $KPO_3 - Co(PO_3)_2$ ;  $KPO_3 - Ni(PO_3)_2$  [19,20]. Было установлено, что значительное количество водорастворимых форм фосфора (80 – 100%) может быть достигнуто при содержании фосфатов d – элементов от 11 до 17 мол.%. При этом, основная масса водорастворимых стекол в системах  $KPO_3 - M^{II}(PO_3)_2$  представлена полианионами со средней степенью полимеризации 10-20 независимо от состава системы. Установлено также положительное влияние на растворимость полифосфатных стекол вышеуказанных металлов добавок кремнезема [21-26].

Характерным свойством стеклообразных ультрафосфатов является их более низкая растворимость в воде по сравнению с поли- и циклофосфатами [27-28]. При этом процесс растворения сопровождается процессом деградации  $PO_4$  - групп в точках разветвления, что ведет к разрушению молекулы и появлению в растворе конденсированных фосфатов цепочечного или циклического строения (в зависимости от строения исходного ультрафосфата).

Стеклообразные полимерные фосфаты в водных растворах находятся в метастабильном состоянии и подвержены гидролитической деструкции. Этот процесс зависит от таких факторов как температура, концентрация и pH раствора, наличие катализаторов (ферментов), коллоидных частиц и различных ионов [3]. Гидролиз цепочечных фосфатов, как показал целый ряд исследований [3,14,29,30], протекает с образованием в качестве первичных продуктов моно- и трициклофосфатных анионов.

Скорость реакции и вид продуктов гидролиза полифосфатных цепей зависят от температуры и pH раствора [31,32]. При 60°C и pH=8 реакция протекает через расщепление связей P-O-P только с конца цепи с образованием моно- и циклотрифосфата в молярном отношении 1:1. При этом, скорость гидролиза описывается уравнением первого порядка.

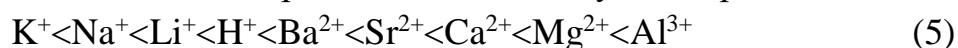
Гидролиз полимерных фосфатов является довольно изученным явлением [1-3]. При этом, в отличие от гидролиза трифосфата он может осуществляться тремя различными путями:

- отделение концевых групп фосфатной цепи (рассматривается как истинно гидролитический путь);
- отделение трициклофосфатных колец по механизму структурной реорганизации;
- разрыв внутри цепочки с образованием осколков различной длины.

Определяющее влияние на направление реакции гидролиза олиго- и высокомолекулярных полифосфатов оказывает каталитическая активность катионов [1-3,15,33]. Изучение гидролиза в разбавленных растворах при pH 8 и 60°C показало, что по мере увеличения длины фосфатной цепи, скорость

гидролиза увеличивается, достигая максимума при  $n=8-24$ , затем уменьшается и при  $n > 100$  становится постоянной [29,30]. Появление максимума на кривой «скорость гидролиза – длина фосфатной цепи» Викар [31] объясняет симбатным изменением каталитической активности катионов натрия, которые наиболее сильно ассоциированы с анионами, содержащими 10-12 атомов фосфора в цепи.

По увеличению каталитического действия на гидролиз при  $pH = 8$  и температуре  $60^\circ C$  катионы можно расположить в следующий ряд [32]:



В этом же ряду усиливается способность к удерживанию катиона в растворе, что указывает на существование корреляции между двумя свойствами - чем прочнее катион связан с полифосфатным анионом, тем сильнее его катализирующее действие на гидролиз полифосфата. С другой стороны, внесением в раствор постороннего сильного комплексообразователя, например солей этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилона Б), образующего с катионом более сильную связь, чем полифосфатный анион, можно снизить или даже полностью подавить гидролиз полифосфата.

Влияние посторонних анионов на кинетику гидролиза полифосфатов практически не изучено. По данным [34], анионы хлорида и брома не принимают непосредственного участия в процессе гидролиза, влияя только на ионную силу раствора. Шэн и Дирофф [35] отмечают ускоряющее влияние ионов хлора и сульфат-анионов на гидролитическое расщепление триполифосфата натрия в водных растворах при  $70^\circ C$ .

В работе [25] исследован гидролиз полимерных фосфатов натрия-цинка и силикополифосфатов цинка при  $20^\circ C$  в 3% растворе хлорида натрия и 0,05M растворе сульфата натрия. Методами химического и ИК-спектроскопического анализов было установлено, что в присутствии сульфат-анионов и катионов цинка процесс гидролитического расщепления исследуемых полифосфатов проходил как с образованием монофосфатного аниона, так и с разрывом фосфатной цепи с образованием осадка дифосфата цинка.

В присутствии полифосфатных анионов поливалентные катионы не осаждаются из водных растворов обычно применяющимися для этой цели реактивами, например, оксалатами, карбонатами и др. С другой стороны, если к раствору, содержащему такие осадки добавить полифосфат, то осадки частично или полностью переводятся в раствор. Это свойство известно под названием секвестрирующей или пептизирующей способности полифосфатов [3,9,36,37]. В объяснении этого свойства, особенно высокомолекулярных полифосфатов, нет единства мнений, хотя в случае триполифосфата общепринято связывать его с комплексообразованием. Моно- и циклофосфаты не обладают такими свойствами, в результате чего некоторые авторы называют их "неблагородными" фосфатами [38].

Комплексообразование является одним из свойств, с которыми связано начало исследования этого класса соединений в качестве реагентов, предотвращающих образование солей жесткости; снижающих коррозионную агрессивность воды; удерживающих в растворах катионы железа и марганца и тем самым препятствующих образованию "красной" или "бурой" воды [39].

Таким образом, помимо состава, на свойства полимерных фосфатов огромное влияние оказывает структура их аниона. В этой связи, при получении материалов с заданными свойствами необходимо знать особенности и закономерности изменения строения полифосфатных анионов в зависимости от условий их синтеза, количества и природы модифицирующих добавок, а также других факторов, оказывающих непосредственное влияние на формирование структуры конечных продуктов.