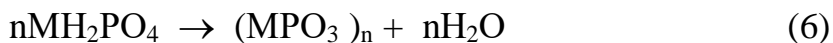


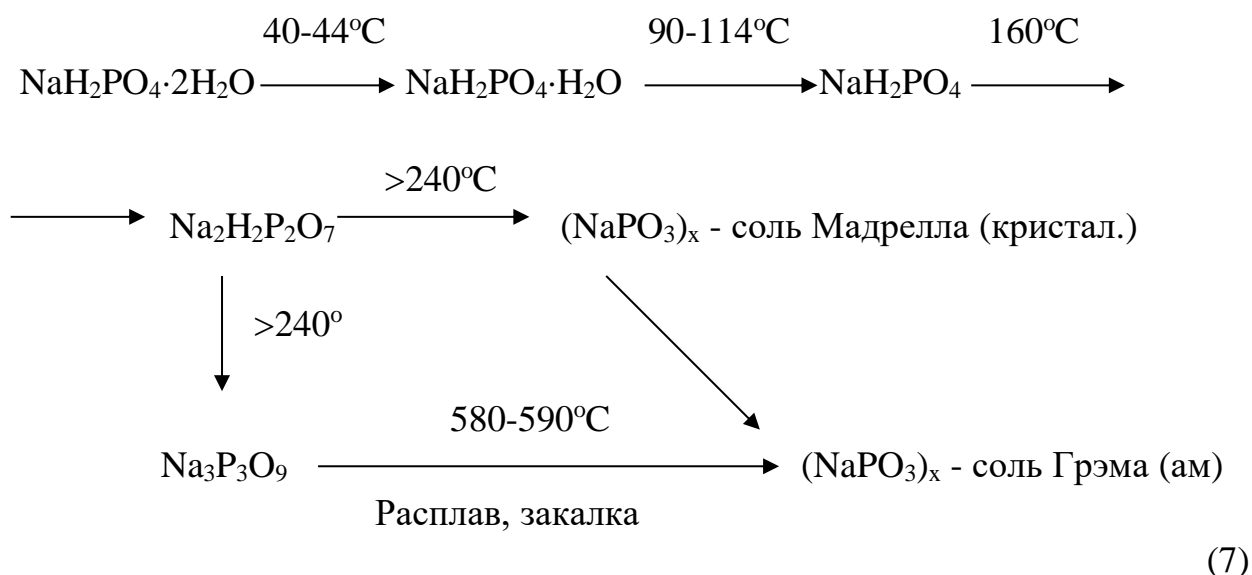
1.2 Способы получения полимерных фосфатов

Традиционно реакции образования фосфатных полимеров строились на обычных процессах поликонденсации [40-41], когда исходный мономер под соответствующим воздействием (дегидратация, термообработка) теряет либо воду в виде пара, либо другое газообразное вещество, например, HCl, по одной из схем:



Этот процесс начинается в твердой фазе при нагревании монофосфата, заканчивается в расплаве и сопровождается образованием ряда промежуточных соединений [37,42-50], состав которых зависит от температуры, давления водяных паров и природы катиона.

Так, к примеру, процессы, происходящие при нагревании дигидромонофосфата натрия, можно представить следующими схемами [51]:



Аморфная или стеклообразная соль Грэма получается плавлением дигидромонофосфата натрия с последующим быстрым охлаждением расплава. Она представляет собой смесь полифосфатов с примесью циклофосфатов и небольшого количества разветвленных фосфатов. Это подтверждается расчетами Ван Везера [3], согласно которым кольцевые структуры, как и ортоформа, не могут присутствовать в расплаве в заметном количестве. Взаимное отталкивание звеньев, несущих заряд, заставляет сложные фрагменты фосфатных анионов еще в расплаве располагаться преимущественно в вытянутом виде.

В низкомолекулярных фосфатах ($n < 12$) содержание циклофосфатов настолько незначительно, что их количество практически не влияет на среднюю длину фосфатной цепи. В зависимости от условий получения [52,53], средняя длина цепочки P-O-P может меняться в широких пределах: от 30-40 до нескольких сотен атомов фосфора.

Следует отметить, что образование циклотрифосфатов характерно только для солей натрия и магния. При дегидратации монофосфатов других щелочных металлов, также как и щелочноземельных, циклов не образуется [54].

Однако, по данным [55] полимерные фосфаты цинка могут быть получены как в виде циклотетрафосфата $Zn_2P_4O_{12}$ (низкотемпературная α -форма), так и высокомолекулярного полифосфата $Zn(PO_3)_2$ (высокотемпературная β -форма). Циклотетрафосфат цинка выделяют из смеси ZnO или $ZnCO_3$ и H_3PO_4 медленным нагреванием до $400-500^\circ C$. Полученный продукт резко охлаждали, промывали водой и сушили при $150^\circ C$. Достаточно чистый полифосфат этим методом синтезировать не удалось, несмотря на то, что расплав кристаллизовали в течение 10 час при $760^\circ C$. В результате получалась смесь $Zn_2P_4O_{12}$ и $Zn(PO_3)_2$.

Чистый полифосфат цинка (соединение с отношением $ZnO/P_2O_5 = 1$) получали из H_3PO_4 и ZnO согласно методике [56], при этом, чтобы исключить протекание реакции диспропорционирования, необходим 1%-ный избыток фосфорной кислоты. Синтез проводили плавлением шихты при $900^\circ C$. Затем полученный расплав закачивали резким охлаждением и получали стеклообразный полифосфат цинка состава (мас. %): $ZnO - 35,5$; $P_2O_5 - 63,5$.

О получении стекол в системе $ZnO - P_2O_5$ сообщается в ряде работ [57-59]. При этом в качестве исходных веществ использовали ZnO , $Zn(PO_3)_2$ 85%-ную H_3PO_4 . Синтез в зависимости от состава стекол вели в диапазоне температур от 845° до $1200^\circ C$, при этом полученные стекла содержали от 60 до 30 мас. % P_2O_5 .

Также описаны способы получения фосфатов цинка путем термического взаимодействия ZnO с $NH_4H_2PO_4$ в области температур до $1000^\circ C$ [60-62]. Авторами установлено, что реакция между оксидом цинка и дигидрофосфатом аммония происходит уже при комнатной температуре и в зависимости от соотношения исходных веществ, взаимодействие протекает по 4 следующим направлениям:

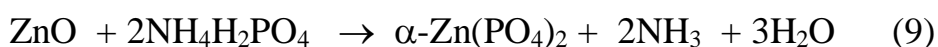
1. при соотношении $P/Zn = 0,2-4,5$



При дальнейшем повышении температуры в области составов $P/Zn = 0,8-1,5$ наблюдается образование расплавов.

2. при соотношении $P/Zn = 0,2-0,8$

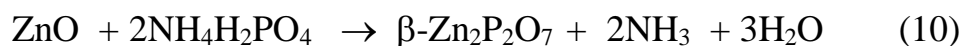
$500^\circ C$



образуется только одна кристаллическая фаза $\alpha-Zn(PO_4)_2$ при $500^\circ C$, которая переходит в β -модификацию при $950^\circ C$ с последующим образованием расплава при $1060^\circ C$.

3. при соотношении $P/Zn = 0,8-1,5$

450-500°C



В последнем случае варьированием режимов термообработки кроме кристаллического $\beta-Zn_2P_2O_7$ удалось также получить $Zn_{22}NH_4P_3O_{10}$, разлагающийся при температуре 470°C.

4. при соотношении $P/Zn > 4,5$ нагревание шихты вообще не ведет к образованию кристаллических фаз. Аморфные продукты разложения после плавления $NH_4H_2PO_4$ выше 500°C образуют лишь цинк-фосфатные стекла.

По двойным системам имеются исследования диаграмм состояния систем $Zn(PO_3)_2 - KPO_3$, $Zn(PO_3)_2 - NaPO_3$, $Zn(PO_3)_2 - Mg(PO_3)_2$, $Zn(PO_3)_2 - Cd(PO_3)_2$ [59,63].

Авторами [63] были исследованы диаграммы плавкости систем $Zn(PO_3)_2 - KPO_3$ и $Zn(PO_3)_2 - NaPO_3$. Визуальные и термографические исследования показали, что расплавы системы $Zn(PO_3)_2 - NaPO_3$ кристаллизуются лучше, чем расплавы системы $Zn(PO_3)_2 - KPO_3$.

Кроме того, как видно из рисунка 1, в системе $Zn(PO_3)_2 - NaPO_3$ образуется соединение, плавящееся конгруэнтно при 720°C. Образование соединения подтвердилось записью кривой нагревания механической смеси стеклообразного $Zn(PO_3)_2$ со стеклообразным $NaPO_3$, взятых в эквимолярных количествах. При записи на пирометре кривые нагревания закристаллизованных после сплавления образцов имели площадки, отвечавшие эвтектическим температурам 690° и 565°C. По данным [58] как кристаллические, так и стеклообразные полифосфаты цинка практически не растворимы в воде, но могут быть переведены в раствор кислым гидролизом при кипячении.

Полимерные фосфаты марганца, как и полифосфаты цинка, могут быть получены при термической дегидратации дигидратов однозамещенных фосфатов марганца (II).

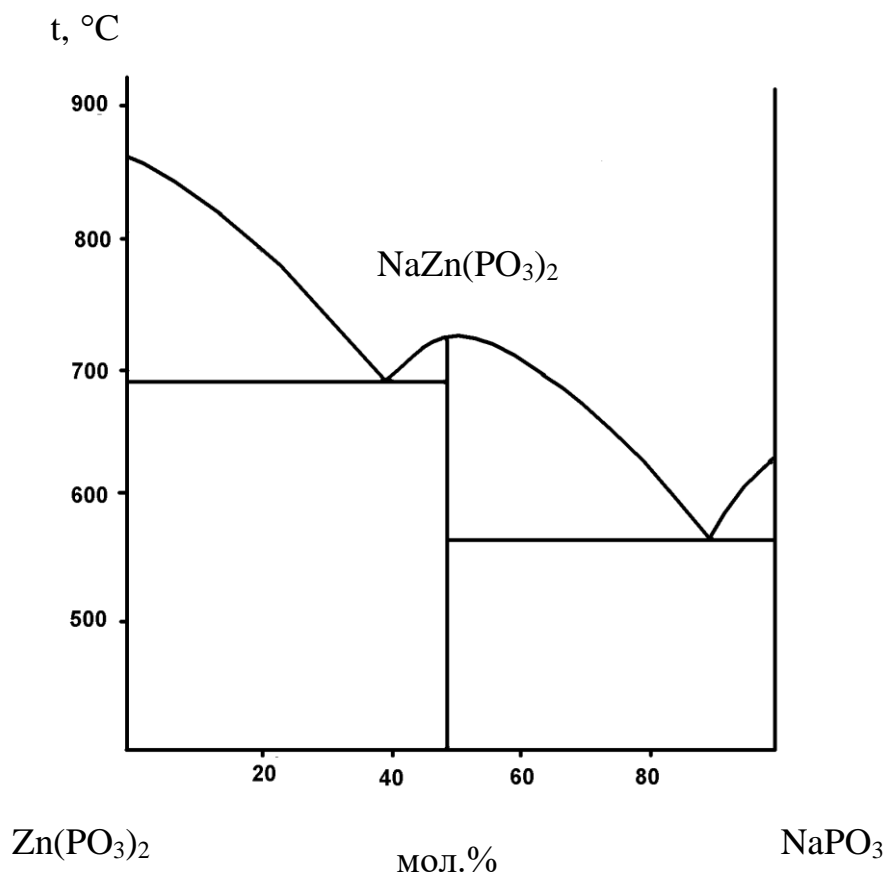


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2 - \text{NaPO}_3$

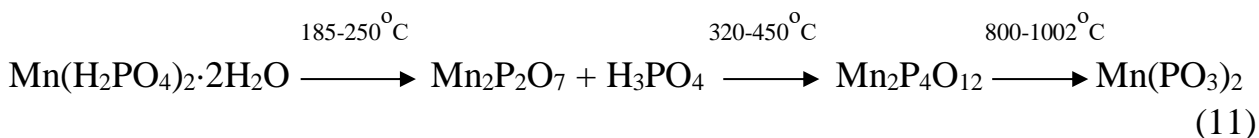
Авторами [64-67] установлено, что при нагревании $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ теряет две молекулы воды в интервале 90-185°C, одну молекулу – при 185-250°C и последнюю – в более широком интервале температур от 250 до 450°C. При этом, удаление первой молекулы конституционной воды сопровождается образованием конденсированных фосфатов и свободной фосфорной кислоты, количество которой в пересчете на P_2O_5 достигает 20-23 мас.%. Конечным продуктом термообработки $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является циклотетрафосфат марганца с незначительной примесью линейных конденсированных фосфатов. В работе [68] показано, что циклотетрафосфаты марганца при плавлении (1002°C) и последующем резким охлаждением переходят в полифосфаты.

Исследования авторов [69], проведенные при изучении системы $\text{MnO} - \text{P}_2\text{O}_5$ показали, что в интервале температур 400-900°C в результате твердофазных реакций образуются только фосфаты марганца(II). В процессе их дальнейшего нагревания вплоть до 1300° С степень окисления Mn(II) сохраняется.

Также известно, что в области 38-50 мол.% MnO при температуре выше 1000°C образуется расплав, содержащий смесь конденсированных фосфатов,

которые по данным бумажной хроматографии, состоят в основном из полифосфатов [70].

Таким образом, общая схема поликонденсации дигидрофосфата марганца может быть представлена следующим образом:



Кроме индивидуальных полифосфатов марганца известны также и бинарные системы. В работах [71-77] изучено взаимодействие полифосфата марганца с полифосфатами одно и двухвалентных металлов.

Исследуя взаимодействие в системе $\text{Mn}(\text{PO}_3)_2 - \text{NaPO}_3$ авторы [72] наблюдали образование полифосфата натрия-марганца NaMnPO_3 , плавящегося инконгруентно (рисунок 2). Нонвариантная эвтектическая точка соответствует составу 3 мол.% $\text{Mn}(\text{PO}_3)_2$ плюс 97 мол.% NaPO_3 с температурой эвтектики 590°C . Эвтектическая линия простирается до 27,5 мол.% $\text{Mn}(\text{PO}_3)_2$.

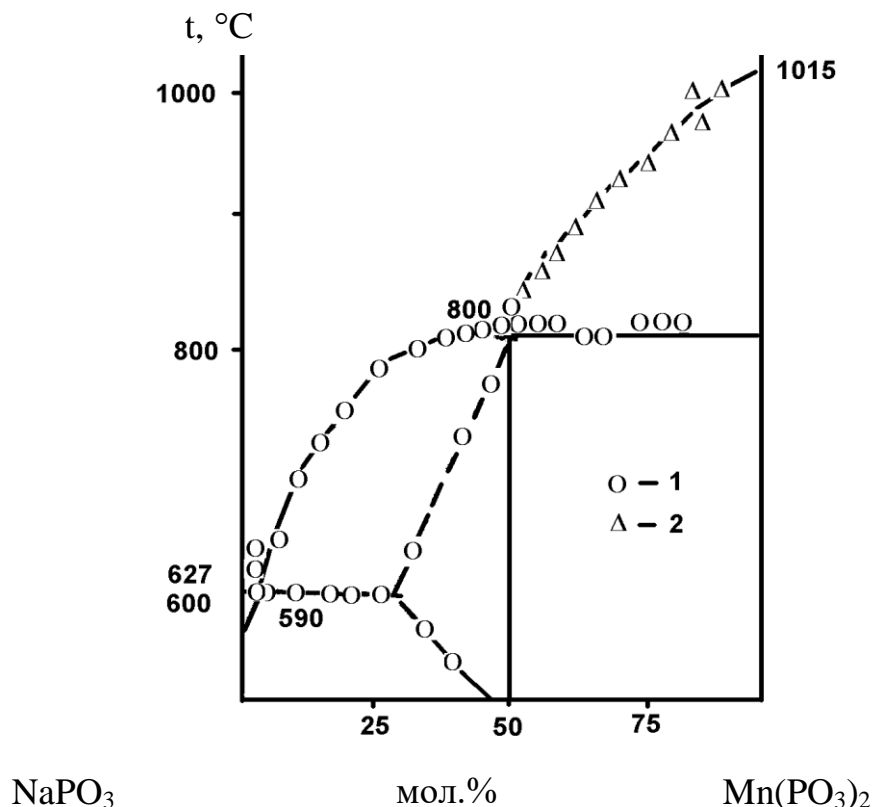


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $\text{NaPO}_3 - \text{Mn}(\text{PO}_3)_2$:
1 - данные термографии; 2 – визуальные наблюдения

Системы же полифосфат марганца (II) – полифосфаты двухвалентных металлов более склонны к образованию непрерывных твердых растворов.

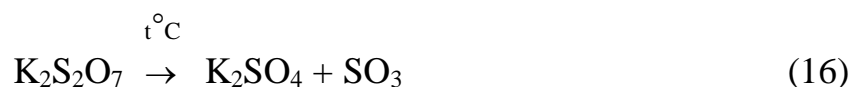
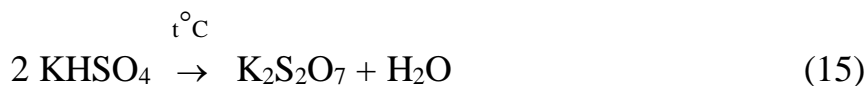
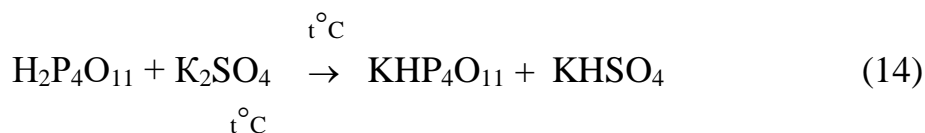
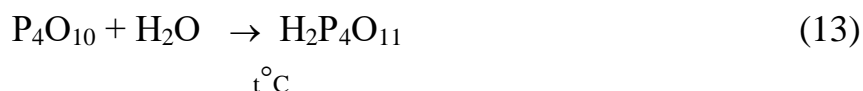
Другим направлением традиционной полимеризации фосфатов является синтез через расплавы путем термообработки смесей пентаоксида фосфора

или фосфорной кислоты с оксидами или солями летучих кислот. В конечном счете, взаимодействие компонентов здесь протекает между пентаоксидом фосфора и оксидом какого-либо металла по схеме



Этот способ синтеза является основным при получении ультрафосфатов различных металлов. Так, Постниковым Н.Н. было исследовано образование ультрафосфата натрия при непосредственном взаимодействии P_2O_5 с содой [78].

Возможность получения цикло- и ультрафосфатов щелочных металлов исследована авторами работ [79-82]. Ими установлено, что взаимодействие фосфорного ангидрида с сульфатами щелочных металлов наблюдается только с появлением жидкой фазы. Механизм взаимодействия в присутствии следов воды представлен следующей схемой:



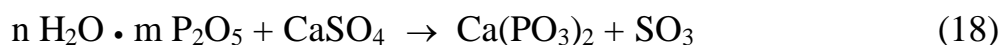
Полное удаление воды из расплава возможно лишь после разрыва всех поперечных связей в структуре ультрафосфата и замещения водорода на металл.

Механизм реакции взаимодействия P_2O_5 с солями зависит от температуры, количества оксида фосфора (V) в шихте, а также от природы катиона.

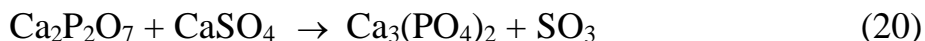
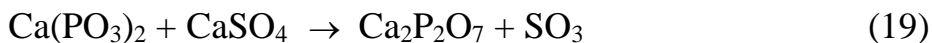
Авторами работы [83] исследован процесс получения фосфатов кальция с $R \leq 1$ взаимодействием фосфорного ангидрида с сульфатом кальция при температуре $1100^\circ C$. Проведенные исследования показали, что независимо от исходного соотношения Ca:P, взаимодействие начинается с образования неравновесных систем, включающих высокомолекулярный ультрафосфат, более богатый на P_2O_5 , чем обуславливалось исходным отношением Ca:P. Оно протекает с участием третичных PO_4 -групп с присоединением катиона по местам разрывов поперечных связей.

Недостаток метода синтеза на основе P_2O_5 заключается в трудности получения фосфатов определенного состава вследствие возгонки части фосфорного ангидрида. При этом, степень связывания P_2O_5 определяется природой катиона, уменьшаясь в соответствии с уменьшением активности

металла. В результате в зоне реакции возникает избыток катиона против исходного молярного отношения $\text{MeO}:\text{P}_2\text{O}_5$, и процесс может идти с разрывом всех точек разветвления до образования соединений с соотношением $\text{MeO}:\text{P}_2\text{O}_5$ равным 1:



и даже дальше



Эти данные находятся в соответствии с результатами термодинамической оценки реакции фосфорного ангидрида. В частности, было показано [84], что в системе $\text{CaSO}_4\text{-P}_2\text{O}_5$ первоначально образующиеся менее энергетически устойчивые соединения ультрафосфатного состава при наличии не прореагировавшего сульфата кальция превращаются в более устойчивые фосфаты с $R \geq 1$. Однако не все металлы в процессе синтеза дают фосфаты с $R < 1$. Согласно [85], способность их к образованию сетчатых структур определяется природой катиона, в основном, его радиусом. Так, в ряду двухвалентных катионов тенденция к образованию ультрафосфатов проявляется у катионов со средним (Ca, Mg, Zn, Mn, Cd) и относительно большим (Ba, Pb, Sr, Hg) ионными радиусами. Эта зависимость от радиуса более резко выражается для катионов трехвалентных металлов.

Катионы большого радиуса, в том числе и редкоземельные элементы, образуют ультрафосфаты. Катионы, имеющие меньший радиус (Ga, Fe, Al, In, Cr) дают только тетраметафосфаты [86,87], поскольку координация вокруг них тетраэдров PO_4 , необходимая для организации трехмерной сетчатой структуры, вследствие большого заряда и малого радиуса, крайне затруднительна [88].

Авторы [89] предложили способ получения ультрафосфатов двухвалентных металлов из смеси оксида металла с 6-8 кратным избытком H_3PO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при нагревании в стеклоуглеродных тиглях при 500°C в течении 7-8 суток при перемешивании расплава. В зависимости от природы катиона можно получить полифосфат $\text{Me}(\text{PO}_3)_2$ ($\text{Me} = \text{Be}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), не кристаллизующиеся вязкие жидкости (стекла) ультрафосфатного состава ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Pb}$) или кристаллические ультрафосфаты состава $\text{MeP}_4\text{O}_{11}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}$).

Таким образом, в зависимости от катиона можно синтезировать фосфатные соединения различного состава.

С технологической точки зрения процесс получения полимерных фосфатов различных металлов является однотипным и включает следующие основные стадии: нейтрализацию раствора термической фосфорной кислоты основным реагентом (для полифосфата натрия - кальцинированной содой) и термическую поликонденсацию полученного раствора в полимеризационной

печи при температурах 750-1000°C с получением плава, подвергающегося дальнейшей закалке. Технологическими параметрами процесса, позволяющими регулировать величину средней степени полимеризации, являются мольное отношение $R = \text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$, температура и время выдержки плава, а также режим его закалки (скорость охлаждения) [14,90-91].

Получение расплава полифосфата может быть проведено в различных полимеризационных печах. Однако, в связи с высокой химической активностью полифосфатного расплава по отношению к силикатным футеровочным материалам, продолжительность кампании печи с использованием огнеупорного бетона, состоящего из циркониевого концентрата и жидкого стекла, составляет примерно 3 месяца [91]. Поэтому наиболее перспективным для получения полифосфатного расплава является гарнисажная печь прямого нагрева, в которой гарнисажный слой создается устройством в кладке печи системы охлаждения из водоохлаждаемых труб. При этом расплав полифосфата у стенок кладки образует замороженный слой продукта толщиной 10-30 мм.

Помимо вышеописанной технологии узбекскими учеными [92-94] предложен способ получения низкополимеризованных фосфатов, в основе которого лежит взаимодействие калийсодержащих солей с полифосфорными кислотами.