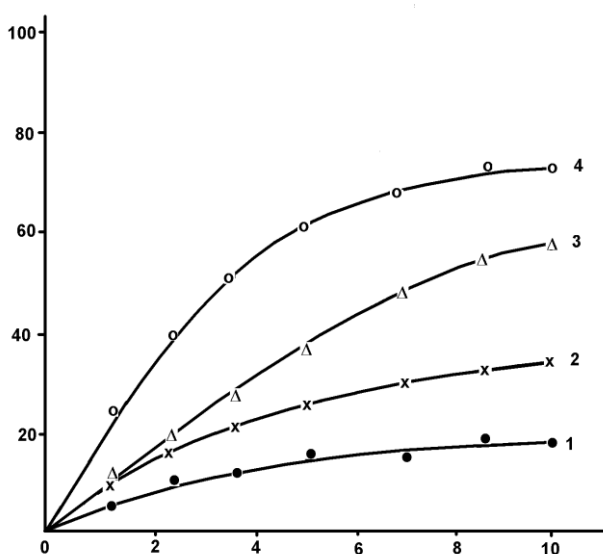


## Кинетика растворения и гидролиза модифицированных полифосфатов цинка

Исследования растворимости и гидролитической устойчивости модифицированных полифосфатов цинка проводили на образцах, полученных в системе  $ZnO - Na_2O - P_2O_5 - SiO_2$  (глава 2). Поскольку в отличие от кальциевых фосфатов для полифосфатов цинка отсутствуют техногенные отходы ультрафосфатного состава, то все исследования проводили для полифосфатных составов с  $R = 1,0$ . Кинетические кривые растворения поли- и силикополифосфатов цинка и цинка-натрия представлены на рисунках 20-21.

Полученные результаты (рисунки 20-21) были аппроксимированы методами корреляционного и регрессионного анализов и установлено, что кинетика растворения полифосфатов цинка-натрия и силикополифосфатов цинка удовлетворительно описывается уравнением реакции первого порядка с коэффициентом корреляции близким к единице. Рассчитанные константы скорости растворения синтезированных стекол приведены в таблице 18, из которой следует, что растворимость не модифицированного  $Zn(PO_3)_2$  очень низкая -  $K_p = 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ , то есть за 144 часа растворяется не более 20 отн.% вещества.

Введение 5 мол.% оксида кремния в состав фосфата (образец 2) повышает его растворимость по сравнению с  $Zn(PO_3)_2$  почти в 4 раза. Увеличение содержания  $SiO_2$  в стекле до 15 мол.% увеличивает скорость растворения в 20 раз (таблица 18, образец № 4). Еще большее влияние на скорость растворения оказывает присутствие в фосфате оксида натрия. Так, при соотношении  $Na_2O:ZnO = 1:1$  скорость растворения увеличивается практически на порядок.  $P_2O_5$  водн., отн.%



τ, сут

Рис. 20. Кинетические кривые растворения полифосфата цинка с R=1,0 и силикофосфатов на его основе  
Содержание SiO<sub>2</sub> в стекле (мол.%): 1 – 0,0; 2 – 2,0; 3 – 5,0; 4 – 10,0; 5 – 15,0.

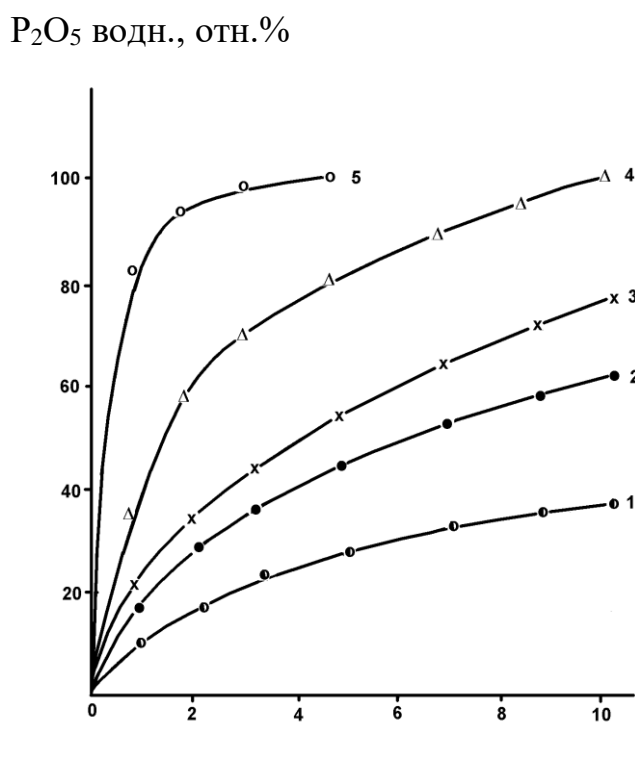


Рисунок 21 – Кинетические кривые растворимости смешанных полифосфатов цинка-натрия  
Соотношение ZnO:Na<sub>2</sub>O соответственно: 1- 1:1,00; 2 - 1:3,35; 3 - 1:4,00; 4 - 1:6,00; 5 - 1:8,00.

Таблица 18. Зависимость скорости растворения и степени гидролиза модифицированных полифосфатов цинка от их состава

№ образца	Состав фосфата, мол.%				Содержание водорастворимого SiO <sub>2</sub> , мол.%	Степень полимеризации фосфата, ñ	Соотношение Na <sub>2</sub> O:ZnO	Константа скорости растворения K <sub>p</sub> ·10 <sup>5</sup> , мин <sup>-1</sup>	Степень гидролиза, %
	ZnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub> в стекле					
1	50,0	0,0	50,0	0,0	0,0	42,0	-	0,6	3,0
2	47,5	0,0	47,5	5,0	2,1	22,3	-	1,5	4,3
3	45,5	0,0	45,0	10,0	4,1	12,8	-	5,8	6,7
4	42,5	0,0	42,5	15,0	5,9	9,6	-	10,2	10,5
5	25,0	25,0	50,0	0,0	0,0	66,0	1,00:1	6,2	0,6

6	11,5	38,5	50,0	0,0	0,0	68,0	3,35:1	36,8	0,6
7	10,0	40,0	50,0	0,0	0,0	70,0	4,00:1	44,7	0,7
8	7,2	42,8	50,0	0,0	0,0	70,0	6,00:1	81,4	0,7
9	5,5	44,5	50,0	0,0	0,0	70,0	8,00:1	110,8	0,7
10	11,0	36,5	47,5	5,0	3,6	12,0	3,35:1	66,4	3,8
11	10,0	35,0	45,0	10,0	5,8	8,3	3,35:1	83,7	7,2
12	10,0	32,5	42,5	15,0	8,6	5,8	3,35:1	91,8	9,6

Следует отметить, что растворимость цинк-натриевых силикополифосфатов, синтезированных на основе эвтектического состава (образцы № 10-12) выше, чем у силикополифосфатов цинка (образцы № 2-4) и сопоставима с растворимостью смешанных полифосфатов цинка-натрия, у которых содержание оксида натрия в 2-3 раза больше (образцы № 8; 9). Это, очевидно, связано с тем, что при температуре синтеза 1000<sup>0</sup>С, расплав эвтектики перегрет над ликвидусом на 300<sup>0</sup>С, то есть степень его перегрева выше, чем для других составов исследуемой системы. Данное обстоятельство способствует встраиванию кремния в полифосфатную цепь и углублению процесса термической деструкции, т.е. снижению длины цепи фосфатных фрагментов, и в итоге, увеличению растворимости стекла.

Высказанное предположение подтверждается результатами анализа содержания водорастворимого SiO<sub>2</sub>, которое для эвтектических составов силикополифосфатов цинка-натрия с исходной концентрацией 5-10 мол.% SiO<sub>2</sub> практически в 2 раза выше, чем для силикополифосфатов цинка (рисунок 22).

Было также установлено, что процесс растворения модифицированных полифосфатов цинка сопровождается их гидролитическим расщеплением, продуктом которого является монофосфатный анион. При этом, для бескремниевых полифосфатов цинка, модифицированных оксидом натрия, степень гидролиза не превышает 1% (таблица 18, образцы № 5-9), тогда как для силикополифосфатов увеличение содержания SiO<sub>2</sub> в фосфате повышает степень гидролиза практически на порядок.

$\theta$ , %

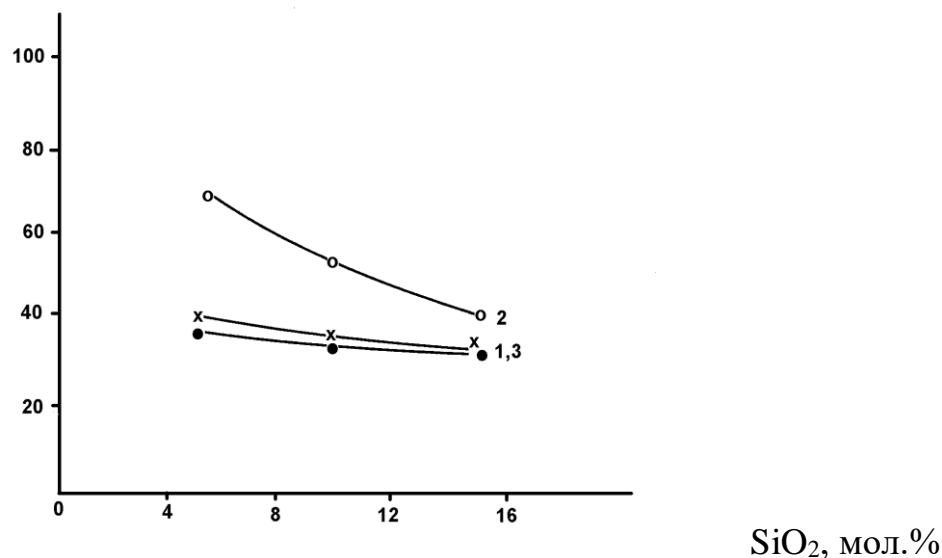


Рис. 22. Степень встраивания оксида кремния в фосфатную цепь в зависимости от состава фосфата и содержания оксида кремния в стекле: 1 – силикополифосфат цинка; 2 – силикополифосфат цинка натрия эвтектического состава; 3 – силикополифосфат марганца

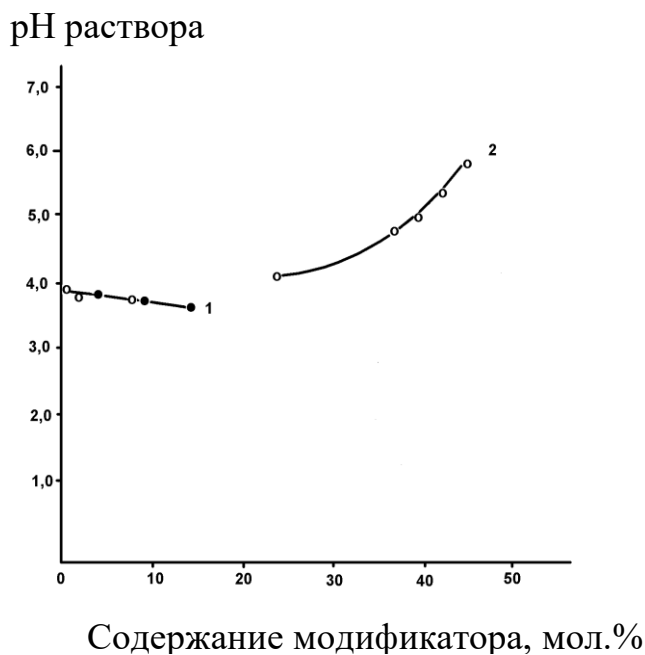


Рис. 23. Зависимость pH растворов силикополифосфатов цинка (1) и полифосфатов цинка-натрия (2) от количества модифицирующей добавки. При исследовании процесса растворения модифицированных полифосфатов цинка было отмечено, что pH полученных растворов зависит от природы и количества модифицирующей добавки. Так, если pH растворов силикополифосфатов цинка (также как и для силикополифосфатов кальция с  $R=1,06$ ) с увеличением содержания  $SiO_2$  в стекле снижается (рисунок 23,

кривая 1), то в растворах бескремниевых фосфатов увеличение содержания оксида натрия приводит к повышению рН раствора (рисунок 23, кривая 2).