

SYNTHESIS AND ESR INVESTIGATION OF COMPLEXES  
OF COPPER WITH POLYGUANIDINES

## Summary

In this paper methods of synthesis of the metallocomplexes based on polyhexamethyleneguanidine – copper (II) salts were presented. Structure of these complexes was studied using ESR spectroscopy. Differences in structure of the obtained complexes were determined with dependence of copper – ion concentration.

УДК 666.223.9

М. В. ДЯДЕНКО

КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ИТТРИЙ-  
И ГАДОЛИНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ  
 $BaO-La_2O_3-B_2O_3-SiO_2-TiO_2-ZrO_2-Nb_2O_5$ 

Белорусский государственный технологический университет, Минск

**Введение.** Оптическое стекло в настоящее время остается основным материалом для изготовления волоконно-оптических элементов различного назначения. Наиболее важными свойствами таких стекол являются высокая преломляющая способность, дисперсия, низкая кристаллизационная способность, апертура, совместимость со стеклом оболочки по величине термического коэффициента линейного расширения.

В Республике Беларусь производство оптического стекловолокна осуществляется на РУП «Оптик», г. Лида. Для световедущей жилы предприятие производит стекло марки ТБФ-10, состав которого разработан в середине прошлого столетия, и в настоящее время его оптические и технологические характеристики не в полной мере отвечают техническим требованиям. В частности, наблюдается поверхностная кристаллизация стекла в интервале температур 850–1000 °С с выделением в качестве кристаллических образований рутила ( $TiO_2$ ) и  $Ba_2SiO_4$ .

Цель настоящей работы – корректировка промышленного состава стекла путем снижения его склонности к кристаллизации, что позволит повысить выпуск готовой продукции, стабилизировать процесс производства при минимальных энергетических затратах и снизить экологическую опасность.

**Методика эксперимента.** Экспериментальные исследования проводились для стекол системы  $BaO-La_2O_3-B_2O_3-SiO_2-TiO_2-ZrO_2-Nb_2O_5$ , в которых содержание оксида гадолиния  $Gd_2O_3$  варьировалось в количестве 1–6%, а оксида иттрия  $Y_2O_3$  – 1–3%.

Кристаллизационную способность опытных стекол изучали методом градиентной кристаллизации с применением трубчатой горизонтальной электрической печи, в которой создавалась зона со стабильным падением температур. Определение среднетемпературной вязкости стекол в диапазоне  $10^4$ – $10^{10}$  Па·с осуществляли методом сжатия сплошного цилиндра с применением вискозиметра PPV-1000 фирмы «Orton» (США).

Для измерения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) использовали электронный dilatометр DIL 402 РС фирмы «Netzsch» (ФРГ). Исследования проводили в интервале температур 20–400 °С при постоянной скорости нагрева образцов в печи, составляющей 5 °С/мин (ГОСТ 27180–86). Погрешность измерения составляла  $\pm 0,5 \times 10^{-7} K^{-1}$ . При определении плотности экспериментальных стекол использовали метод гидростатического взвешивания.

Иммерсионный метод определения показателя преломления состоит в использовании зерен стекла размером 2–3 мкм, которые помещаются в стандартные иммерсионные жидкости, а определение осуществляется с помощью поляризационного микроскопа ПОЛИАМ Р-111.

Оптические свойства синтезированных стекол (показатель преломления, средняя дисперсия и коэффициент дисперсии) определяли расчетным методом Л. И. Демкиной, который, как показали результаты определения, наиболее полно соответствует экспериментальным данным.

**Результаты и их обсуждение.** В предыдущих работах [1, 2] для исследований выбраны стекла системы, используемые в производстве световедущей жилы оптического стекловолокна, а также установлены оптимальные содержания оксидов-модификаторов ( $CaO$ ,  $SrO$ ,  $WO_3$ ) в их составе, которые частично позво-

ляют снизить кристаллизационную способность при сохранении требуемого температурного хода кривой вязкости и заданного уровня физико-химических характеристик.

В настоящей работе проведены исследования по установлению влияния оксидов гадолиния и иттрия на склонность опытных стекол для производства световедущей жилы к кристаллизации, определению их физико-химических свойств, сведения о которых в доступных литературных источниках не выявлены.

Оксиды иттрия и гадолиния относятся к группе редкоземельных элементов. Использование данных оксидов в составе оптических стекол применялось в связи с их способностью повышать значение показателя преломления опытных стекол и предупреждать их склонность к расстекловыванию [3, 4].

В качестве исходного выбран состав Т7 стекла оптимального состава серии «Т» [1]. Данное стекло характеризуется поверхностной кристаллизацией в интервале температур 850–1000 °С и отклонением температурного хода кривой вязкости от требуемого для промышленного состава. С целью устранения указанных недостатков осуществлено частичное замещение  $\text{La}_2\text{O}_3$  оксидом гадолиния в количестве 1–6% с шагом 1% (серия «Gd»). Применение  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  обусловлено его способностью снижать склонность стекол к расстекловыванию, уменьшая при этом «длину» экспериментальных стекол [4].

Синтез гадолинийсодержащих стекол характеризуется требуемой степенью провара стекломассы, отсутствием свилей и сравнительно низкими температурами варки, составляющими 1280–1290 °С, что положительно сказывается на снижении энергозатрат.

В процессе исследований установлено, что использование  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  в составе опытных стекол приводит к ухудшению уровня оптических свойств (показатель преломления, средняя дисперсия, коэффициент дисперсии) и, как следствие, числового значения апертуры.

Результатами градиентной термообработки опытных стекол серии «Gd» установлено, что добавки указанного оксида в их составе приводят к появлению объемной кристаллизации уже при четырехчасовой выдержке, что ограничивает его использование в данной системе. Вместе с тем увеличение содержания  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  приводит к уменьшению «длины» стекла и смещению температурного хода кривой вязкости в низкотемпературную область (рис. 1).

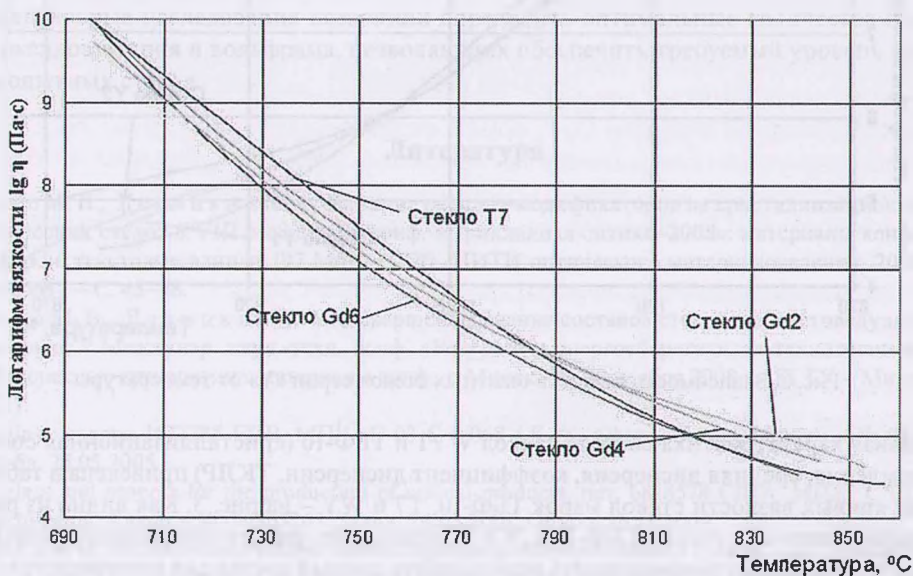


Рис. 1. Зависимость вязкости опытных стекол серии «Gd» от температуры

В связи с тем что использование оксида гадолиния не привело к снижению кристаллизации опытных стекол в температурном интервале вытягивания оптического стекловолокна, в составе стекла Т7 осуществлено частичное замещение  $\text{La}_2\text{O}_3$  на оксид иттрия в количестве 1–3% с шагом 1% (серия «Y»). Введение указанного оксида оправдано тем, что  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в равной мере влияют на величину показателя преломления, позволяя тем самым сохранить его значение на заданном уровне.

Установлено, что стекла, содержащие в своем составе оксид иттрия в количестве 1–3%, характеризуются более высокой степенью однородности расплава по сравнению со стеклом Т7, отсутствием свилей и сравнительно низкими температурами варки (1270–1280 °С). Следует отметить, что использование  $\text{Y}_2\text{O}_3$  приводит к незначительному снижению оптических свойств, что обусловлено близкими значениями пар-

\* Здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, указано молярное содержание %.

циальных коэффициентов  $Y_2O_3$  и  $La_2O_3$  для показателя преломления, средней дисперсии и числа Аббе, что отмечалось и другими исследователями [5].

Применение  $Y_2O_3$  в составе оптических стекол системы  $BaO-La_2O_3-B_2O_3-SiO_2-TiO_2-ZrO_2-Nb_2O_5$  в количестве 3% придает им полную устойчивость к кристаллизации при трехчасовой термообработке. Однако увеличение времени выдержки до 6 ч привело к появлению поверхностной кристаллизации в температурном интервале 980–1000 °С, что потребовало дополнительных исследований по ее снижению.

Использование оксида иттрия выше 3% ограничено тем фактом, что  $Y_2O_3$ , как и оксид лантана, увеличивает «длину» опытных стекол (рис. 2), что является нежелательным при вытягивании оптического стекловолокна.

Учитывая изложенное выше действие оксида иттрия на физико-химические свойства исследованных стекол, а также ранее полученные положительные результаты введения  $WO_3$  [1] на свойства оптических стекол, проведены исследования по установлению влияния их совместного присутствия. В связи с этим синтезированы стекла серии WY, в которых содержание оксида вольфрама варьировалось в пределах 1–3% при постоянном содержании  $Y_2O_3$ , равном 3%. Установлено, что применение  $WO_3$  в составе синтезированных стекол в количестве до 1% позволяет снизить кристаллизацию оптических стекол вплоть до ее исчезновения, при этом их низкотемпературная вязкость уменьшается, а высокотемпературная вязкость возрастает, что делает стекло «коротким» и позволяет использовать его для световодов в производстве оптического стекловолокна.

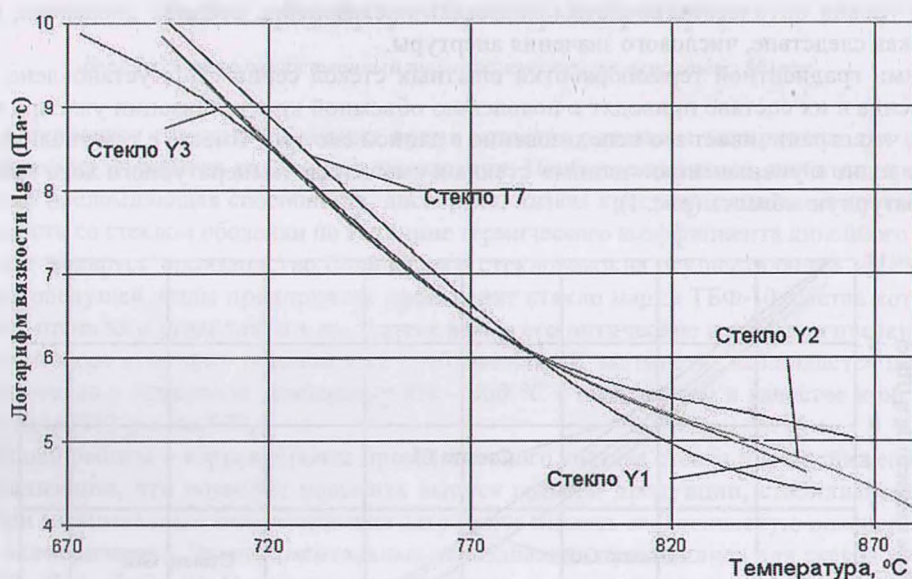


Рис. 2. Зависимость вязкости опытных стекол серии «Y» от температуры

Сравнительная характеристика свойств стекол WY1 и ТБФ-10 (кристаллизационная способность, показатель преломления, средняя дисперсия, коэффициент дисперсии, ТКЛР) приведена в таблице, а температурного хода кривых вязкости стекол марок ТБФ-10, Т7 и WY – на рис. 3. Как видно из рис. 3 температурный ход кривых вязкости стекол ТБФ-10 и WY1 близки, а их физико-химические свойства практически идентичны, что позволяет рекомендовать использовать данный состав для производства световедущей жилы оптического стекловолокна в условиях РУП «Завод «Оптик».

#### Сравнительная характеристика основных свойств стекол WY1 и ТБФ-10

Основные характеристики стекол	WY1	ТБФ-10
Кристаллизационная способность при термообработке в интервале 650–1000 °С в течение 6 ч	отсутствие кристаллизации	кристаллическая пленка состава $TiO_2$ и $Ba_2SiO_4$
Светопропускание	92	92
Показатель преломления $n_D$	1,7950	1,8206
Средняя дисперсия	0,01926	0,02474
Коэффициент дисперсии $v_D$	42,97	33,17
Показатель ослабления	0,0045	0,0055
ТКЛР·10 <sup>-7</sup> , К <sup>-1</sup>	78,1	77
Плотность, кг/м <sup>3</sup> ·10 <sup>-3</sup>	4,18	4,20
Температура варки, °С	1270	1300

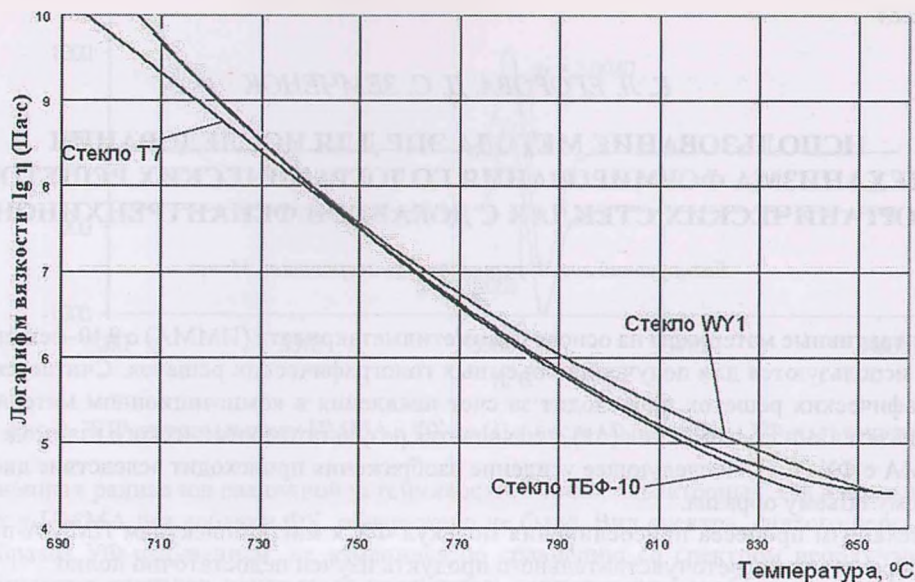


Рис. 3. Сравнительная характеристика вязкостных показателей стекол Т7, WY1 и ТБФ-10

**Выводы.** Добавки оксида гадолиния наряду с уменьшением «длины» стекла и смещением температурного хода кривой вязкости в низкотемпературную область приводят к появлению объемной кристаллизации уже при четырехчасовой выдержке, что ограничивает его использование в данной системе, в то время как использование оксида иттрия в количестве 3% придает стеклам устойчивость к кристаллизации при их шестичасовой термообработке.

Экспериментальные исследования позволили определить оптимальные количества вводимых модификаторов – оксидов иттрия и вольфрама, позволяющих обеспечить требуемый уровень физико-химических свойств опытных стекол.

### Литература

1. Дяденко М. В., Левицкий И. А. Влияние оксидов-модификаторов на кристаллизационную способность и свойства оптических стекол // VIII Междунар. конф. «Прикладная оптика–2008»: материалы конф. [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые данные (97 Мб). – СПб.: НИТИ оптического материаловедения, 2008. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – С. 45–48.
2. Дяденко М. В., Левицкий И. А. Совершенствование составов стекол для световедущей жилы оптического стекловолокна // Междунар. науч.-техн. конф. «Ресурс- и энергосберегающая технологии и оборудование, экологически безопасные технологии»: материалы конф., г. Минск, 19–20 ноября 2008 г. / БГТУ. – Минск, 2008. В 2 ч. – Ч. 1. – С. 107–111.
3. Optical glass: заявка 1533285 ЕПВ, МПК<sup>7</sup> С 03 С 3/068 / К. К. Ohara, Uehara Susumu. – № 04105370.3; Заявл. 28.10.2004. Оpubл. 25.05.2005.
4. Optical glass and process for the production of optical products: пат. 6818578 США, МПК<sup>7</sup> С 03 С 3/062 / Hoya Corporation, Tachiwama; Kazuo. – № 09/863263; Заявл. 24.05.2001. Оpubл. 16.11.2004.
5. Демкина Л. И. Физико-химические основы производства оптического стекла. – Л.: Химия, 1976. – С. 98–99.

*M. V. DYADENKO*

### CRYSTALLIZATION ABILITY OF OPTICAL GLASSES CONTAINING Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> OF SYSTEM BaO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### Summary

Crystallization ability of optical glasses of system BaO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> that modified gadolinium and yttrium oxides at various ratio was researched. On the basis of data on propensity of glasses to crystallization and a temperature course of curves of viscosity the opportunity of use of the synthesized glasses for manufacture lightguides of optical fiber glass is certain. It is shown, that use Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in quantity of 3% gives to glasses full stability to crystallization at three-hour heat treatment. The conclusion about expediency of application Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for decrease in propensity of skilled glasses to crystallization is made.