

HINDERED *o*-DIPHENOLS AND *o*-AMINOPHENOLS

Byelorussian State University, Minsk

Summary

The complexation of Mn(II) and Fe(II) ions with *o*-diphenols and *o*-aminophenols in water-ethanol solutions was studied by the method of potentiometric titration. Stability constant of the complexes formed have been calculated. Elemental composition and physico-chemical characteristics of metal complexes have been determined, along with the composition and geometry of their coordination cores. Pharmacological screening has been carried out, and a high antifungal activity of the synthesized Fe(II) and Mn(II) complexes has been found.

УДК 666.223.9:666.11.01

Дяденко М.В.

СТЕКЛА ДЛЯ СВЕТОВЕДУЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», Минск

Актуальность. Оптическое волокно состоит из световедущей жилы, светоотражающей и защитной оболочек. В Республике Беларусь производство волоконно-оптических изделий осуществляется на ОАО «Завод «Оптик», г. Лида. Актуальным является повышение качества продукции и снижение ее себестоимости за счет оптимизации составов стекол и снижения технологических потерь на стадии вытягивания волокна, а также решение проблемы импортозамещения.

Для получения оптического волокна с требуемым комплексом характеристик используемые стекла должны обладать высокой устойчивостью к кристаллизации в температурном интервале вытягивания 600–1050 °С и заданным уровнем физико-химических свойств [1].

Целью исследования является разработка составов стекол для световедущей жилы и оболочек оптического волокна, устойчивых к фазовому разделению в температурном интервале формования и согласованных по оптическим, термическим и реологическим параметрам.

Материалы и методы исследования. Кристаллизационная способность опытных стекол изучалась методом градиентной кристаллизации с применением установки, в которой создавалась зона со стабильным падением температур.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных стекол измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch по ГОСТ 27180–86.

Определение вязкости стекол в диапазоне 10^{10} – 10^{14} Па·с осуществлялось методом изгиба стеклянного стержня на приборе ВВВ–1000 фирмы Orton (США), а в интервале 10^4 – 10^{10} Па·с – методом сжатия сплошного стеклянного цилиндра с применением вискозиметра РРВ–1000 фирмы Orton.

Результаты исследования и их обсуждение. В качестве основных продуктов кристаллизации промышленного стекла марки ТБФ–10 выступают лантан- и титаносодержащие фазы: LaTiO_3 , $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$, $\text{La}(\text{B}_{0,95}\text{SiO}_{4,93})$, поэтому для предупреждения их появления в составе стекла целесообразным является уменьшение количества оксида титана, а также частичная замена оксидов лантана, бария и кремния. При разработке состава стекла для световедущей жилы необходимым условием является его высокая устойчивость к фазовому разделению при сохранении требуемого уровня физико-химических характеристик: показатель преломления не ниже 1,75; значение ТКЛР в пределах $(67\text{--}73)\cdot 10^{-7}$ К⁻¹; наличие короткого выработочно-го интервала, составляющего 100–150 °С при изменении вязкости 10^{10} – 10^4 Па·с.

В качестве основы для исследования выбрана система $BaO-La_2O_3-B_2O_3-SiO_2-TiO_2-ZrO_2-Nb_2O_5$, в которой сумма оксидов ($B_2O_3+ZrO_2+SiO_2+Nb_2O_5$) сохранялась постоянной и составляла 60 % (здесь и далее по тексту приведено молярное содержание).

В исследуемой системе составы стекол с содержанием оксида титана 20–25 % характеризуются недостаточной степенью провара и наличием белой эмалевидной окраски. Использование La_2O_3 в составе стекол целесообразно в количестве 15–25 %, так как последующие добавки стимулируют появление интенсивной объемной кристаллизации опытных стекол и способствуют увеличению температурного интервала формования. Применение оксидов лантана и титана в указанных пределах предупреждает появление кристаллических фаз TiO_2 и $LaTiO_3$ при термообработке опытных стекол. При этом снижается показатель преломления, а температурная зависимость вязкости смещается в высокотемпературную область.

Использование оксидов титана, бария и лантана в количестве, %: BaO 20–30, TiO_2 10–20, La_2O_3 0–10 обеспечивает образование в структуре стекол преобладающей доли групп TiO_4 , встраиваемых в кремнекислородный каркас, способствуя его упрочнению, что позволяет достичь требуемых значений ТКЛР и заданной термомеханической прочности волокна.

Для предупреждения появления фаз $Ba_2LaZrO_{5,5}$ и $La(B_{0,98}SiO_{4,93})$ в составе исследуемых стекол проведены независимые эквимольные замены BaO на CaO , SiO_2 на WO_3 , La_2O_3 на Gd_2O_3 , La_2O_3 на Y_2O_3 . Замена SiO_2 оксидом вольфрама в количестве 1–3 % увеличивает показатель преломления с 1,7817 до 1,8252 и сокращает температурный интервал формования, смещая его в низкотемпературную область. Использование оксида иттрия вместо La_2O_3 в количестве 1–3 % позволяет сохранить требуемый уровень оптических характеристик. Стекла, содержащие в своем составе Y_2O_3 в количестве до 3 %, характеризуются более высокой степенью однородности расплава, незначительным количеством свилей, сравнительно низкими температурами варки ($T=1210-1220$ °C) и высокой устойчивостью к кристаллизации в температурном интервале 600–1000 °C [2].

Совместное присутствие оксидов вольфрама и иттрия в составе опытных стекол обеспечивает отсутствие кристаллизации в температурном интервале 650–1000 °C, повышает значение показателя преломления до $n_D=1,7950$, сохраняя требуемый температурный ход кривой вязкости и относительно низкую температуру варки ($T=1220$ °C).

Совершенствование состава стекла для световедущей жилы привело к нарушению условия согласованности по комплексу заданных характеристик, что требует корректировки промышленных составов стекол для оболочек по реологическим, оптическим и термическим свойствам.

Разработка состава стекла для светоотражающей оболочки осуществлялась на основе системы $K_2O-B_2O_3-SiO_2$, в которой содержание компонентов составляло, %: SiO_2 65–80; B_2O_3 15–30; K_2O 5–20. Это обусловлено необходимостью получения значения числовой апертуры не ниже 1,0 при отсутствии кристаллизации в области температур формования, обеспечения низкого показателя преломления ($n_D=1,47-1,50$) и широкого выработочного интервала. Достичь выполнения этих условий в рамках указанной серии не представляется возможным, что обуславливает необходимость дополнительного введения оксидов-модификаторов BaO и Al_2O_3 . Оксид бария снижает высокотемпературную вязкость опытных стекол, но его применение ограничено количеством 0,5–2,0 %, что связано со значительным увеличением показателя преломления и ТКЛР. Введение Al_2O_3 в составы стекол уменьшает скорость роста кристаллов и обеспечивает снижение величины ТКЛР на $(1,5-2,0) \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Его использование в количестве 0,5–2,0 % обеспечивает существенное увеличение вязкости исследуемых стекол. Таким образом, на основе системы $K_2O-B_2O_3-SiO_2$, модифицированной

оксидами бария и алюминия, синтезированы стекла для светоотражающей оболочки, соответствующие указанным требованиям.

Состав стекла для защитной (окрашенной) оболочки получен на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, ограниченной содержанием оксидов, %: SiO_2 60–80, B_2O_3 5–25 и Na_2O 10–30. Концентрация оксидов Al_2O_3 , K_2O , CaO , MgO , BaO фиксировалась постоянной и составляла 10 %. Корректировка термических и реологических характеристик осуществлялась путем изменения содержания оксидов SiO_2 , B_2O_3 и Na_2O в указанных пределах.

Установлено оптимальное значение величины $\psi_{\text{в}}=(\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3$, при котором соотношение групп $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$ позволяет получать стекла с низкой температурой стеклования и широким выработочным интервалом.

Для предупреждения попадания красящих оксидов в стекло световедущей жилы при сохранении требуемых значений оптической плотности проведены исследования по определению влияния концентрации и вида красителей на степень их диффузии. Установлено, что наиболее диффундируемым является оксид кобальта, но уменьшение его количества ограничено необходимой степенью контрастности готового изделия, поэтому оптимальная концентрация CoO составляет 0,2–0,25 %.

Выводы. Комбинация разработанных составов стекол обладает согласованностью по оптическим свойствам, отличием по величине ТКЛР между стеклом световедущей жилы и светоотражающей оболочки $9 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ против $22 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для промышленной пары стекол, что позволяет использовать ее в производстве оптического волокна.

Литература

1. Дяденко, М.В. Стекла для получения жестких оптических волокон / М.В. Дяденко, И.А. Левицкий // Стекло и керамика. –2010. – №5. – С. 31–37.
2. Дяденко, М.В. Оптические стекла для световедущих жил / М.В. Дяденко, И.А. Левицкий // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорганич. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 34–39.

Dyadenko M. V.

GLASSES FOR LIGHTGUIDE ELEMENTS

Establishment of education «Belarusian state technological university»

Summary

The given work is devoted to reception of glasses's structures for the optical fiber, agreed on a complex the physical and chemical characteristics. Optimum concentration of the oxide of alkaline metals, providing reception of glasses with the wide interval of formation is established.

УДК 621.785.36+537.621.4+546.73+54.165

Затуло А. А., Башкиров Л. А., Троянчук И. О., Петров Г. С.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ИК-СПЕКТРЫ КОБАЛЬТИТОВ-ГАЛЛАТОВ САМАРИЯ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ $\text{SmCoO}_3 - \text{SmGaO}_3$

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Актуальность. Кобальтиты LnCoO_3 (Ln – лантан и другие редкоземельные элементы) и твердые растворы на их основе со структурой типа перовскита обладают уникальными магнитными, электрическими, сенсорными, каталитическими, электрохимическими свойствами и являются перспективными материалами для практического использования в различных областях науки и техники [1]. Их магнитные, электрические и другие свойства в значительной степени определяются спиновым переходом ионов Co^{3+} из низкоспинового ($t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$) в