

4. Теймуров Г. С., Мустафаев Н. М., Чирагов М. И., Мамедов Х. С. — Изв. АН СССР, Неорг. мат., 1979, т. 15, № 8, с. 1489.
5. Белов Н. В. — Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., Изд. АН СССР, 1961, с. 62.
6. Cumulative alphabetical and Grouped numerical Index of x-ray diffraction data ASTM Including the fifth Set of cards, 1953.
7. Прайнтис Э. А., Хохлянов В. Б., Кучеряева Г. Д., Бачаускене М. К., Розенберг Т. И. — Производство и применение в строительстве вяжущих и изделий на основе фосфогипса. Тезисы докладов. Каунас, 1983, с. 78.

Армянский химический журнал, т. 39, № 1, стр. 15—20 (1986 г.)

УДК 546.185 : 545.422.4

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛИТИЕВЫХ ФТОРФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Б. В. ПЕТРОСЯН, Ю. П. ТАРЛАКОВ, А. П. СИЗОНЕНКО и В. Д. ХАЛИЛЕВ

Поступило 2 XII 1983

Определена граница стеклообразования в системах $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—LiF}$, $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—AlF}_3\text{—LiF}$ и $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—MgF}_2\text{—LiF}$.

Исследована структура стекол этих систем методом ИК спектроскопии, а также идентифицированы продукты их кристаллизации методом рентгенофазового анализа.

Рис. 3, библиографические ссылки 7.

Особый интерес для создания новых оптических материалов с высоким коэффициентом дисперсии представляют фторфосфатные стекла [1, 2], которым в настоящее время уделяется большое внимание.

Настоящая работа посвящена изучению роли фторидов (Li, Al, Mg) в литийфторосодержащих фторфосфатных системах на основе метафосфата бария.

Экспериментальная часть

Синтез стекол в количестве 30—40 г проводился по известной методике [3] в закрытых тиглях из стеклоуглерода марки СУ-2000 при 950°, в течение 60 мин в атмосфере осушенного аргона. Рентгенограммы продуктов кристаллизации стекол при температурах, соответствующих максимуму на кривых ДТА, сняты на дифрактометре ДРОН 1.5 CuK α с Ni-фильтром. ИК спектры стекол и продуктов их кристаллизации получены на спектрофотометре UR-20. Образцы для съемки готовились с использованием стандартной методики вакуумного прессования с бромидом калия.

Обсуждение результатов

Изучение стеклообразования в системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—LiF}$ показало, что концентрации вводимых компонентов составляют (мол. %): $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 100—45, LiF—55. В системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—AlF}_3\text{—LiF}$ за счет совместного

присутствия фторидов алюминия и лития область стеклообразования значительно расширяется, при этом получаются стекла с максимальной концентрацией AlF_3 до 45 мол. % и стекол с максимальной концентрацией LiF до 73 мол. %, суммарная же концентрация фторидов достигает 85 мол. %.

В работе [3] авторами была определена граница стеклообразования в системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—MgF}_2$. Максимальная концентрация фторида бария доходила до 70 мол. %.

Наше исследование показало, что область стеклообразования в системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—MgF}_2\text{—LiF}$ расположена равномерно между составами, обогащенными MgF_2 и LiF . Максимальная суммарная концентрация фторидов при этом составляет 75 мол. %.

Строение исходного стекла, состав которого соответствует метафосфату бария, подобно кристаллическому аналогу, определяется наличием одномерных цепочечных полифосфатных фрагментов, валентные колебания которых характеризуются в основном частотами, лежащими в интервалах 1310—1260, 1160—1060, 1020—870 и 770—670 см^{-1} , отвечающих колебаниям $\nu_{as}\text{PO}_2$, νPO_2 , $\nu_{as}\text{POP}$ и νPOP соответственно (рис. 1, (кр. 1, 1')).

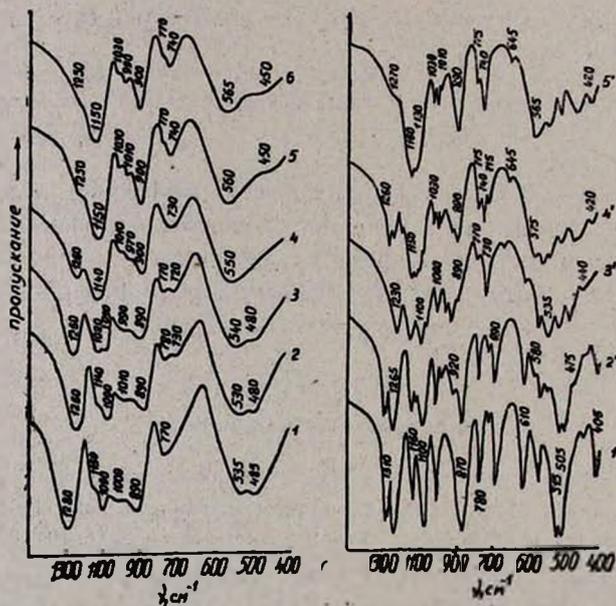


Рис. 1. ИК спектры поглощения некоторых стекол (1—6) и продуктов их кристаллизации (1'—5') системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—LiF}$ (4 мг в 700 мг КВг, скорость сканирования — 160 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$): 1, 1' — $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, 2, 2' — 10, 3, 3' — 30, 4, 4' — 50, 5*, 5'* — 60, 6* — 65 мол. % LiF .

* Стекла при отливе частично кристаллизовались.

Во всех случаях введение фторидов (LiF , $\text{LiF} + \text{AlF}_3$ и $\text{LiF} + \text{MgF}_2$) приводит к разрыву метафосфатных структурных единиц и появлению в структуре стекла фосфатных фрагментов с меньшей степенью полимеризации тетраэдров. Такое предположение сделано на основании монотонного уменьшения интенсивности полосы с максимумом $\approx 1260 \text{ см}^{-1}$

[4, 5], связанного, как известно, с уменьшением количества метафосфатных группировок.

Из спектров видно, что в псевдобинарной системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - \text{LiF}$ наиболее существенные изменения наблюдаются начиная с концентрации $\text{LiF} \geq 50$ мол. %. При этом в структуре стекла преобладают пирофосфатные анионы с поглощениями при ≈ 1150 ($\nu_{as} \text{PO}_3$), 900 ($\nu_{as} \text{POP}$), $\approx 730-740$ ($\nu_s \text{POP}$), $\approx 560 \text{ см}^{-1}$ ($\delta_{as} \text{PO}_3$) (рис. 1, кр. 2—6). При этом появление полос с максимумами при ≈ 770 и $\approx 740 \text{ см}^{-1}$ дает основание предположить наличие в структуре стекла группировок типа (PO_3F) [3].

Изучение продуктов кристаллизации стекол с помощью рентгенограмм показывает, что до 20 мол. % LiF имеем в основном $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ ($d = 4,25; 4,19; 3,48; 3,35 \text{ \AA}$) (кр. 1', 2'); при 30 мол. % — $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($d = 7,76; 3,63; 3,51; 3,35 \text{ \AA}$) (кр. 3'); при 40—50 мол. % и более — $\delta\text{-Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($d = 3,93; 2,81; 2,72 \text{ \AA}$), $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($d = 4,42; 4,05; 3,23; 2,91 \text{ \AA}$) и BaPO_3F ($d = 4,72; 3,43; 3,11; 2,19 \text{ \AA}$) (кр. 4', 5').

Как было отмечено ранее [4, 6], колебания связей $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ очень чувствительны к типу катиона и степени полимеризации. Действительно, в псевдотройной системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - \text{AlF}_3 - \text{LiF}$ с эквимолекулярным соотношением фторидов уже начиная с 25 мол. % AlF_3 под влиянием катиона алюминия происходит разрушение метафосфатных цепей с образованием главным образом пирофосфатных структурных единиц (рис. 2, кр. 3—5), а также сильное смещение частот колебаний связей $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ (по сравнению с литиевым аналогом частоты валентных колебаний смешаются на $\approx 30-40 \text{ см}^{-1}$). Резкое увеличение полуширины полосы в области деформационных колебаний групп PO_3 ($500-700 \text{ см}^{-1}$) указывает на существование группировок типа $\text{Al}(\text{O,F})_6$ (рис. 2, кр. 4—5) [5, 7].

Смещение частот поглощения $765 \rightarrow 750 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_s \text{POP}$), $945 \rightarrow 920 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{as} \text{POP}$), $1180 \rightarrow 1150 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{as} \text{PO}_3$), а также уменьшение полуширины полосы при 575 см^{-1} в стекле состава $20\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - 12\text{AlF}_3 - 68\text{LiF}$ подтверждают вышесказанное (рис. 2, кр. 5,6). Предполагается, что алюминий в таком количестве большей частью остается в виде фторидных группировок, а фосфатные структурные единицы в основном связаны с литием.

Соответственно происходят изменения составов кристаллических фаз (кр. 6'). На рентгенограммах кристаллической фазы основными для данного стекла являются полосы соединений BaPO_3F , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и LiAlF_4 ($d = 5,52; 3,58; 2,91; 2,27 \text{ \AA}$).

В системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - \text{MgF}_2 - \text{LiF}$ полосы поглощения стекол, содержащих более 30 мол. % фторидов, также изменяют свое расположение в интервале $1200-900$ и $600-400 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3, кр. 3—5). Следует отметить, что основной максимум в этом случае более узкий и менее разрешенный, чем в стеклах, содержащих алюминий (рис. 2, кр. 4, 5). Это можно объяснить, во-первых, более близкими частотами колебаний пирофосфатов бария, магния и лития и, кроме того, возможностью образования пиро- и ортофосфатных группировок со смешанными катионами, например: BaMgP_2O_7 ($d = 3,40; 3,18; 2,22; 2,20 \text{ \AA}$), LiBaPO_4 ($d = 4,39; 3,07; 2,20 \text{ \AA}$).

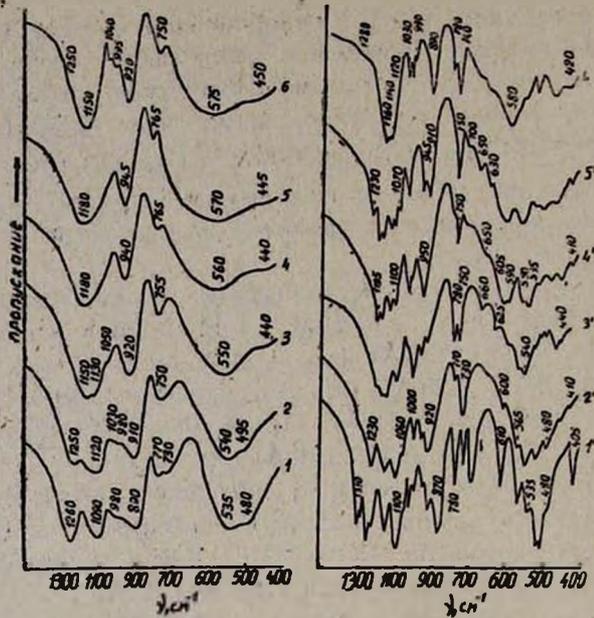


Рис. 2. ИК спектры поглощения некоторых стекол (1—6) и продуктов их кристаллизации (1'—6') системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—AlF}_3\text{—LiF}$, разрез $\text{LiF} : \text{AlF}_3 = 1:1$ (4 мг в 700 мг KBr): 1, 1'—5/5; 2, 2'—15/15; 3, 3'—25/25; 4, 4'—30/30; 5, 5'—40/40; 6, 6'—20 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ —12 AlF_3 —68 LiF .

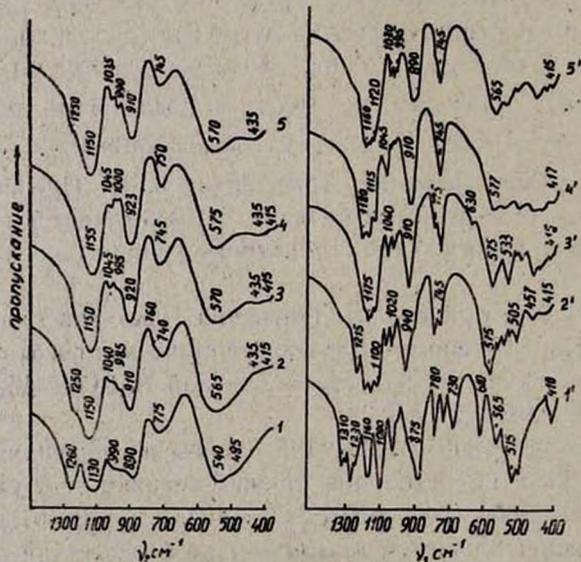


Рис. 3. ИК спектры поглощения некоторых стекол (1—5) и продуктов их кристаллизации (1'—5') системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—MgF}_2\text{—LiF}$; разрез $\text{LiF} : \text{MgF}_2 = 1:1$ (4 мг в 700 мг KBr): 1, 1'—5/5; 2, 2'—15/15; 3, 3'—25/25; 4*, 4'*—32,5/32,5; 5*, 5'*—30 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ —65 LiF —5 MgF_2 .

* — Стекла составов 4 и 5 при отливке частично кристаллизовались.

В области деформационных колебаний наблюдается незначительное увеличение полуширины полосы при $\approx 570 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром стекол, обогащенных алюминием (рис. 3, кр. 3—5 и рис. 2 кр. 4, 5).

Структура стекол многофторидной области (50 мол. % и более), как и предыдущих, определяется наличием пиро-, ортогруппировок, монофторфосфатных и фторидных группировок [3]. Судя по спектрам поглощения в этой области, частичное замещение MgF_2 на LiF (стекло состава 30 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ —65 LiF —5 MgF_2) не приводит к дополнительному изменению основных структурных единиц в стекле (рис. 2, кр. 4, 5). Изучение ИК спектров дает основание предположить плавное замещение Mg на Li в пирофосфатных и ортофосфатных группировках.

Таким образом, ИК спектральный и рентгенофазовый анализы показывают, что в системах $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ — LiF , $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ — AlF_3 — LiF и $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ — MgF_2 — LiF взаимодействует, в основном, с фосфатной составляющей и функционирует как компонент, разрушающий фосфатные цепи.

AlF_3 , кроме разрушения фосфатных группировок, по мере увеличения его количества способствует также их «вшиванию» с образованием смешанных алюмооксифторидных группировок. Предполагается, что участие MgF_2 при стеклообразовании осуществляется преимущественно в виде фторидных группировок.

ԼԻԻՆՈՒՄԱԿԱՆ ՆՏՐՈՆՈՍՅԱՏԱՏԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԻՎ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ռ. Վ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, ՅՈՒ. Պ. ՏԱՌԱԿՈՎ, Ա. Պ. ՍԻՋՈՆԵՆԿՈ Է Վ. Դ. ԿԱԼԻԼԵՎ

Որոշված է ապակեգոյացման սահմանը $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ — LiF , $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ — AlF_3 — LiF և $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ — MgF_2 — LiF համակարգերում: Ուսումնասիրված է այդ համակարգերի ապակիների կառուցվածքը և սպեկտրոսկոպիական մեթոդով: Ոննտգենաֆազային անալիզի մեթոդով նույնականացված են նրանց բյուրեղացումից առաջացած նյութերը:

IR SPECTROSCOPIC INVESTIGATIONS OF LITHIUM FLUOROPHOSPHATE GLASSES

B. V. PETROSSIAN, Yu. P. TARLAKOV, A. P. SIZONENKO and V. D. KHALILEV

The vitrification limits in $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ — LiF , $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ — AlF_3 — LiF and $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ — MgF_2 — LiF systems have been determined.

The structure of glasses in these systems has been investigated by IR spectroscopy while the products formed by their crystallization have been identified by X-ray diffraction.

Լ Ի Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. Авт. свид. 535235, СССР /Васильяк Я., Вахрамеев И. В., Журавлев Г. И., Халилев В. Д., Борисов Б. А., Клоцвог. Е. Н.—Бюлл. изобр., 1978, № 22.
2. Авт. свид. 610811, СССР /Халилев В. Д., Игитханян Ю. Г., Джавукцян С. Г., Журавлев Г. И.—Бюлл. изобр., 1978, № 22.

3. Халилев В. Д., Петровская М. Л., Николина Г. П.—Физ. и хим. стекла, 1975, т. 1, № 6, с. 508.
4. Черчес Г. Х., Печковский В. В., Кузьменков М. И., Бараникова Т. А.—Физ. и хим. стекла, 1978, т. 4, № 2, с. 233.
5. Тарлаков Ю. П., Халилев В. Д., Погосян М. А.—Физ. и хим. стекла, 1978, т. 4, № 2, с. 175.
6. Almeida R. M., Mackenzie D. J.—J. Non-Cryst. Solids, 1980, vol. 40, p. 535.
7. Пронкин А. А., Ильин А. А., Макеев А. А., Торлаков Ю. П., Осипов Н. В.—Физ. и хим. стекла, 1978, т. 4, № 5, с. 622.

Армянский химический журнал, т. 39, № 1, стр. 20—31, (1986 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.1+66:095.25+661.528+678.6

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Г. О. ТОРОСЯН и А. Х. НАЗАРЕТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 VI 1984

В обзоре рассмотрены и систематизированы литературные данные по применению межфазного катализа в синтезе полимеров. Основное внимание уделено процессу катализа: выяснению влияния катализаторов, органических растворителей, щелочи на реакцию поликонденсации.

Метод межфазного катализа нашел широкое применение во многих областях органической химии. Он успешно применяется в синтезе симметричных и несимметричных эфиров и тиоэфиров, сложных эфиров, амидов и аминов, множества других органических реагентов [1—5]. При помощи межфазного катализа осуществляются реакции окисления, отщепления, силилирования, ряд именных реакций—Рейсера, Михаэля, Дарзана, Виттига, Хорнера, Кори и т. д. В последнее время начались исследования по применению метода межфазного катализа в реакциях поликонденсации.

Межфазная поликонденсация известна давно. Еще в 1898 году ее принципиальную возможность описал Айхорн [6]. Он получил поликарбонаты взаимодействием толуольного раствора фосгена с водно-щелочным раствором гидрохинона или резорцина. В 50 годы появились патенты по использованию четвертичных аммониевых солей в синтезе полимеров [7—9]. При обсуждении влияния третичных аминов на поликонденсацию фосгена с жирноароматическими гликолями высказано предположение, что третичные амины образуют с фосгеном соли аммония, которые, переходя из водной фазы в органическую, взаимодействуют с гликолем [10]. Систематические исследования по межфазной поликонденсации проведены Коршаком с сотр. [11]. С целью увеличения межфазной поверхности многие исследователи применяли различные эмульгаторы, например, Коршак с сотр. [12] предлагают применять катамин А (алкилбензилдиэтиламмонийхлорид, алкил —C₁₀—C₁₆), широко из-