

Մոդելային ամիդի օգնութեամբ ցույց է տրված, որ պնդեցումն ընթանում է ոչ միայն ամիդի և էպօքսիդային խմբի պոլիկոնդենսացմամբ, այլև վինիլային խմբի մասնակցութեամբ, որը բերում է պոլիմերի ապակեցման ջերմաստիճանի զգալի բարձրացման:

THE HARDENING KINETICS OF EPOXYDIANIC OLYGOMER UNDER THE INFLUENCE OF ISOMERIC *bis*-AMIDES OF *o*-VINYL BENZOIC ACID

T. G. KARAPETIAN, M. V. SHAKARIANTS, G. M. POGHOSSIAN
and S. G. MATSOYAN

The kinetics of epoxydianic oligomer interaction with isomeric *o*-, *m*-, *p*-phenylene *bis*-amides of *o*-vinylbenzoic acid (*o*-PHVBA, *m*-PHVBA, *p*-PHVBA) and with *o*-phenylene *bis*-amide of benzoic acid (*o*-PHBA) as a model compound have been studied. The systems by their activities arrange in a row; *o*-PHVBA > *o*-PHBA > *m*-PHVBA > *p*-PHVBA. Using the model amide it has been shown that the hardening process develops not only as a polycondensation with participation of epoxy-groups but includes also the reactions of double bonds causing the essential rise of glassing temperature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Saunders T. F., Levy M. F., Serino J. F. — Polymer Sci. A-1, 1937, v 5 № 7, p. 1609
2. Кнунянц М. И., Саламатина О. Б., Акопян Е. Л., Жорина Л. А., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. — ВМС, 1983, А, т. 25, № 9, с. 1993.
3. Николаев А. Ф., Каркозов В. Г., Воробьев О. Л., Тризно М. С., Виноградов М. В. — Пластмассы, 1976, т. 18, № 9, с. 23.
4. Morgan R. J., Mones E. T. — Polymer Preprints, 1930, v. 21, № 22, p. 331.
5. Погосян Г. М., Карапетян Т. Г., Никогосян С. С., Оганесян Д. Н. — Промышленность Армении, 1983, № 8, с. 44.
6. Крылова Л. П., Шемякина Г. И., Подосиновикова О. И. — Лакокрасоч. материалы и их применение, 1966, № 1, с. 807.
7. Погосян Г. М., Карапетян Т. Г., Мацоян С. Г. — ВМС, 1970 Б, № 6, с. 1993.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 705—708 (1988 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 666.3.022 : 621.383

ГИДРОКСОПОЛИМЕРНЫЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА, СКАНДАТА-НИОБАТА СВИНЦА И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В. Н. ВИГДОРОВИЧ, С. Г. ГРИГОРЯН и Р. М. ШАМСЯЕВ

Московский институт электронной техники

НПО «Камень и силикаты», Ереван

Поступило 26 XI 1986

Для получения сегнетокерамики, удовлетворяющей требованиям современной электронной техники [1], необходимо управление такими

важными характеристиками исходного порошка сегнетоэлектрического материала, как однородность химического и фазового состава, кристаллическая структура и гранулометрический состав. Гидроксополимерный метод синтеза порошков позволяет получать однородные по составу тонкодисперсные смеси, содержащие все заданные компоненты в необходимых соотношениях.

Дисперсный состав порошков, получаемых при обжиге (прокаливании и термическое разложение «осадка» гидроксополимеров с выделением газообразных продуктов), довольно хорошо воспроизводимого можно регулировать соответствующим подбором температуры и времени обжига, а также с помощью введения в «осадок» веществ, образующих при прокаливании большое количество газообразных продуктов, разлагающихся без остатка.

Целью данного сообщения является анализ и сопоставление методов синтеза порошков цирконата-титаната свинца (ЦТС) и скандатниобата свинца (СНС) для получения на их основе перспективных сегнетокерамик.

Склонность акваионов металлов к кислотной диссоциации определяется, в первую очередь, увеличением эффективного заряда иона металла и увеличивается с его ростом. Наряду с процессом кислотной диссоциации для гидроксоионов металлов в большей или меньшей мере характерно образование полиядерных гидроксоионов. Степень полимеризации гидроксоионов повышается с увеличением концентрации растворов. Состав полиядерных гидроксоионов металлов и степень их полимеризации зависят от прочности связи металл-анион. Молекулярная масса образующихся полимеров зависит от вида катиона, его концентрации, вида аниона и кислотности раствора.

При совместном присутствии в растворе гидроксоионов различных металлов возможно образование гетероатомных высокомолекулярных соединений. Гидроксополимеры трех- и четырехвалентных металлов мостиковыми связями через гидроксильные группы могут образовываться в виде связнодисперсной коллоидной системы при осаждении из концентрированных водных растворов хлоридных или нитратных солей металлов. При этом образуется плотный творожистый «осадок», охватывающий весь реакционный объем.

«Осадок» гидроксополимера, получаемый в кислотной среде, не изменяет своей консистенции во времени и этим существенно отличается от гидроксидных соединений, полученных осаждением в щелочной среде.

Гидроксополимерный метод позволяет получать порошки оксидных соединений в одну стадию. Однако в случае ЦТС более целесообразно проводить синтез в две стадии. Так, например, использование для одностадийного синтеза порошка ЦТС, промышленного тетрахлорида титана невозможно не только в связи с малой растворимостью дихлорида свинца, но и в связи с его летучестью при температурах разложения гидроксополимера. Поэтому при использовании хлоридных соединений циркония и титана свинец вводится на второй стадии в оксидное соединение циркония-титана (и легирующей добавки), не содержащее хло-

рид-ионов. В системе СНС на поверхность порошка пентоксида ниобия (выпускаемого промышленностью) осаждается гидроксополимер свинца-скандия. Образовавшаяся творожистая масса охватывает весь реакционный объем, после ее обжига получается однородный материал.

Таким образом, при синтезе порошка СНС только вторая стадия осуществляется по гидроксополимерному методу.

Процессы, протекающие при термообработке связнодисперсной коллоидной массы, изучались методом дифференциально-термического анализа с помощью дериватографа типа Q—1500. Результаты исследований показали, что при использовании гидроксополимерного метода синтеза твердых растворов ЦТС процесс образования твердого раствора начинается при температурах 260... 280°. К температуре 650° все процессы полностью завершаются. Результаты термического исследования для СНС показали, что процесс образования твердого раствора начинается при 360°. К температуре 565° все процессы полностью завершаются, и образование твердого раствора СНС происходит без четко выраженных тепловых эффектов.

Дифрактограммы порошков ЦТС и СНС, синтезированных при 565... 600°, характеризовались уширением пиков вследствие их высокой дисперсности и полуморфности. Для сравнения с обычным синтезом следует отметить, что при твердофазном синтезе порошков из смеси оксидов процесс образования твердых растворов ЦТС и СНС протекает при более высоких температурах, а именно: 950... 1100°.

Таблица
Фазовый состав пирохлора и перовскита
в продукте после обжига

Температура обжига, °С (в течение 2 ч)	Количество (% по массе) фазы со структурой пирохлора и перовскита, соответственно	
	метод смешения оксидов с твердофазной реакцией между ними	гидроксополимерный метод
600	97 и 0	17 и 52
700	85 и 0	10 и 76
800	70 и 0	7 и 82
900	56 и 40	5 и 93
950	13 и 87	4 и 96

* Присутствует также свободная фаза свинца.

На основе термических исследований и рентгенофазового анализа был выбран режим синтеза порошков ЦТС и СНС. Обжиг «осадка» гидроксополимеров проводили в закрытых алундовых тиглях в силитовой печи камерного типа КО-14. Масса нагревалась со скоростью 110 град/ч до 750... 950° и выдерживалась 3 ч. При этом было учтено отсутствие тепловых эффектов выше 565... 600°. Для образования твердого раствора при температурах обжига 565... 600° прохождение реакции до конца достигалось при времени более 8 ч, а при 750... 950° продолжитель-

ность обжига сокращалась до 3 ч. Данные рентгенфазового анализа на содержание свободного оксида свинца указывали на полноту синтеза твердых растворов как ЦТС, так и СНС.

Следует отметить, что метод твердофазной реакции, который может заменить гидроксополимерный метод, обладает существенными недостатками: высокая температура синтеза и спекания сегнетокерамики, неизбежная неоднородность в распределении микропримесей и разброс свойств. К тому же, как можно видеть из таблицы, при твердофазном синтезе количество нежелательной пиррохлорной фазы составляет 13%, а при гидроксополимерном методе—4%.

При гранулометрическом исследовании порошков, полученных гидроксополимерным методом, использовался автоматический счетчик-анализатор изображений микрообъектов «Quantimet—720» (Англия), доля мелкорошковой фракции (частиц размером 0,4... 2,0 мкм) составляла более 94%.

Удельная поверхность порошков для получения сегнетокерамики ЦТС и СНС составляла $8... 12 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{г}$ в зависимости от условий осаждения гидроксополимеров и от температуры обжига шихты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдорович В. Н., Волик Н. Н., Коледова Т. Н., Селин А. А., Ухлинов Г. А. — Проблемы разработки и применения материалов электронной техники. М., 1984, 100 с.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 708—711 (1988 г.)

УДК 547.1+547.32

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХЛIII. РЕАКЦИИ РЕАГЕНТОВ ГРИНЬЯРА, ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ 1-ГАЛОГЕН-1,3-БУТАДИЕНОВ

С. А. ВОРСКАНЯН, Ж. А. ЧОБАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VI. 1987

Анализ литературных данных, касающихся гриньяровских реагентов на основе диеновых галогенидов, выявил существенный пробел в области их получения и дальнейших превращений [1]. Однако в последние годы было показано, что 2-хлор- и (2-метил-3-хлор)-1,3-бутадиены, а также 1-хлор-1,3-бутадиен реагируют с магнием в тетрагидрофуране в присутствии электрофильных катализаторов [2—4]. Как отмечают авторы [4], α -хлоропрен в этих реакциях использован редко и при этом не приводятся физико-химические данные как самого исходного, так и полученных продуктов.

Исходя из сказанного, а также продолжая систематическое исследование химии 1,3-алкадиенилмагнийгалогенидов, мы посчитали целе-