

ON THE MECHANISM OF HYDROPEROXIDE + AMINE AND HYDROPEROXIDE + AMINE + Me^{2+} REACTIONS IN AQUEOUS SOLUTIONS

S. K. GRIGORIAN and N. M. BEYLERIAN

The reaction products of $ROOH + A$ and $ROOH + A + Me^{2+}$ reactions in aqueous solutions have been identified by means of spectral and element analysis methods.

Mechanism of the investigated reactions have been proposed on the basis of intermolecular interaction studies between the reaction components, the kinetics of the above mentioned reactions and the elucidation of the nature of the final products.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, Успехи химии органических перекисных соединений, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 171.
2. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 75 (1976).
3. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 763 (1979).
4. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 604 (1964).
5. Б. А. Одабабян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Информ. листок Арм. НИИТИ, № 251 и 289 (1970).
6. С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 634 (1977).
7. Неорганическая биохимия, под ред. Эйхгорна, Изд. «Мир», М., 1978, т. II, стр. 89, 466.
8. Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, 17, 255 (1964).
9. Я. Бьеррум, Образование аминов металлов в водном растворе, ИЛ, М., 1972, стр. 100, 105.
10. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 31, 357 (1978).

Армянский химический журнал, том 35, 1982, стр. 11—16

УДК 54—148541.15

ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСИЙ ОБЛУЧЕННЫХ ОКСИДОВ

Г. А. КАЗАРЯН, Э. А. БАКЛАЧЕВ и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев
им. Э.А.Тер-Газаряна, Кировакан
Ереванский государственный университет

Поступило 4 VII 1980

Впервые исследовано влияние предварительного радиационного облучения на воздухе на вязкость (η) и ее температурное поведение суспензий каолина, ZnO , SiO_2 в бутаноле, изопропанол, глицерине, воде, эпоксидной смоле ЭД-20, полнаимидном отвердителе Л-20.

Установлено, что предварительное облучение на воздухе меняет коллоидные свойства оксидов. Эффективность модификации от дозы облучения носят экстремальный характер.

Рис. 4, библиографические ссылки 13.

Суспензии оксидов широко применяются при получении наполненных полимеров, красок, паст, клеев и т. д. Природные свойства их все меньше удовлетворяют возросшим требованиям техники и потому все шире развиваются способы их модифицирования с целью придания им необходимых свойств.

Определенный интерес представляет радиационный способ модифицирования. В последнее время все шире применяют ионизирующее излучение в гетерогенном катализе [1], в области изменения адсорбционных свойств [2], флотационных процессах [3].

В реологии модифицирование используется для направленного изменения текучести, агрегативной устойчивости, прочности коллоидных структур и т. д., Широко используются химический и адсорбционный методы модифицирования. Однако в литературе отсутствуют работы по изучению влияния γ -радиации на реологические свойства.

Нам представлялось интересным исследовать реологические свойства дисперсий, содержащих предварительно облученную в атмосфере воздуха твердую фазу.

Методика эксперимента

Оксиды облучали на воздухе при комнатной температуре на изотопной (Co^{60}) γ -установке с интенсивностью 50 рад/с . Вязкость измеряли на вискозиметрах Хеллера и ротационном «Реотест-2» на цилиндрах S_1 и H . Точность термостатирования составляла $\pm 0,5^\circ$. Суспензии SiO_2 в ЭД-20 и Л-20 диспергировали в течение 30 мин при $\gamma = 3,0 \text{ с}^{-1}$ и 75° . Температурную зависимость вязкости определяли при $\gamma = 0,3 \text{ с}^{-1}$ и скорости охлаждения $0,5^\circ/\text{мин}$.

Точность воспроизведения результатов на обоих вискозиметрах была в пределах 6%.

Обсуждение результатов

Изучению реологии двухфазных систем посвящено много работ. Известно, что аномалия вязкости является следствием образования коллоидных структур и увеличения эффективной объемной доли твердой фазы в результате адсорбции полимера [4, 5]. Адсорбционный слой создает новую поверхность с меньшей межфазной энергией, т. к. насыщает активные центры поверхности [6]. При прочных взаимодействиях между компонентами температурная зависимость вязкости не зависит от степени наполнения. Если взаимодействия слабые или велика степень наполнения, так что адсорбционные слои тонки и не обеспечивают стабилизации частиц, на температурный ход вязкости накладывается также температурное разрушение образующихся агрегатов [7, 8]. Прочность структур растет с увеличением поверхностной энергии ($W_{уд}$) наполнителя [9].

На рис. 1 приведена температурная зависимость вязкости суспензий SiO_2 в Л-20. Известно, что состояние предельного диспергирования является неравновесным. С течением времени система приходит к равновесию в результате уменьшения межфазной поверхности, чему способствуют механические воздействия, ускоряющие процесс агрегации [10, 11].

Как видно, температурные зависимости вязкости модифицированной суспензии до концентрации 8 вес. % идентичны, изменяется лишь значение вязкости. При концентрации 10 вес. %, на температурной зависимости появляется аномальная область уменьшения вязкости при уменьшении температуры. Это связано, по нашему мнению, с образованием агрегатов, которые наряду с первичными частицами образуют коллоидно-тиксотропную структуру. В контрольных суспензиях аномалия поведения проявляется при меньших концентрациях.

Вязкость суспензии модифицированного оксида до концентрации 8 вес. % больше контрольной, а температурная зависимость вязкости суспензий с облученным SiO_2 не зависит от степени наполнения. Это означает, что модифицированная суспензия более гомогенна и более стабилизирована в сравнении с контрольной и, следовательно, лучше взаимодействует со средой диспергирования [8].

Концентрационная зависимость в свойствах суспензии указывает на важную роль толщины адсорбционных слоев в стабилизации частиц. Во всех случаях образование тонких слоев при больших наполнениях (недостаток фазы диспергирования) приводит к дестабилизации, и в системе уменьшается свободная энергия путем увеличения числа взаимодействий между частицами [10]. В системе образуется тем больше агрегатов, чем больше $W_{\text{уд}}$. При увеличении толщины адсорбционного слоя, когда частицы стабилизированы, возможно образование коллоидно-тиксотропных структур с тем большей прочностью, чем больше $W_{\text{уд}}$ [9].

Нами ранее установлено увеличение толщины адсорбционного слоя при бесконечно больших градиентах сдвига и уменьшение структурной вязкости в высоконаполненных суспензиях модифицированных оксидов относительно контрольных. Оба эти факта говорят о возрастании поверхностной энергии оксида после облучения. Действительно, для агрегативно неустойчивых суспензий уменьшение структурной вязкости связано

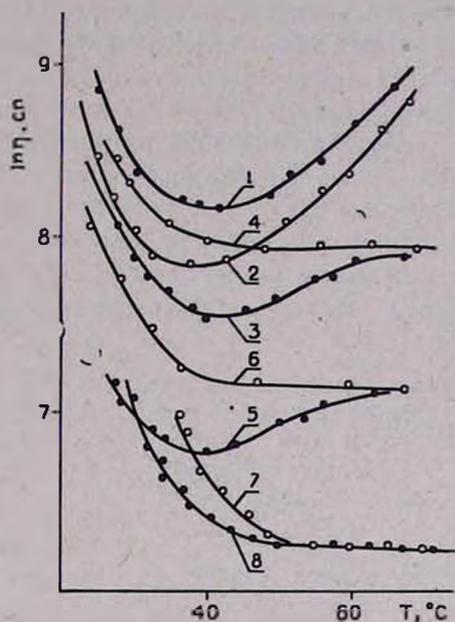


Рис. 1. Зависимость вязкости суспензий SiO_2 в низкомолекулярном полиамиде Л-20: 1, 2 — 10; 3, 4 — 8; 5, 6 — 6; 7, 8 — 4 вес. %. Здесь и далее: \circ — 15 крад, \bullet — контроль.

с агрегированием, т. к. в этом случае часть поверхности не участвует в образовании пространственной коллоидной структуры. Большая толщина адсорбционного слоя при больших механических воздействиях указывает на усиление прочности связи полиамида Л-20 с поверхностью модифицированной SiO_2 . В пользу вывода об увеличении $W_{\text{уд}}$ модифицированной SiO_2 говорит также вышеприведенный факт увеличения вязкости в области малых концентраций [9]. Аналогичные результаты получены для суспензий в ЭД-20.

Нами исследованы реологические свойства модифицированных оксидов в низкомолекулярных средах. В отличие от полимеров низкомолекулярные среды при адсорбции образуют слой малой толщины. Гидродинамические эффекты, связанные с увеличением объемной доли частиц в результате адсорбции, малы, и в увеличении вязкости большую роль играет коллоидно-тиксотропная структура.

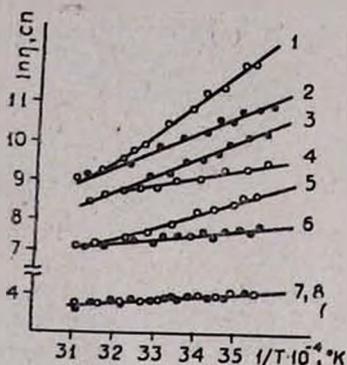


Рис. 2. Зависимость вязкости суспензий в бутаноле от обратной температуры: 1, 2 — ZnO , 30 вес. %; 3, 4 — каолин, 20 вес. %; 5 — 8 — 10 вес. %; 5, 6 — $\gamma = 8,1$, 7, 8 — $13 \cdot 10 \text{ c}^{-1}$.

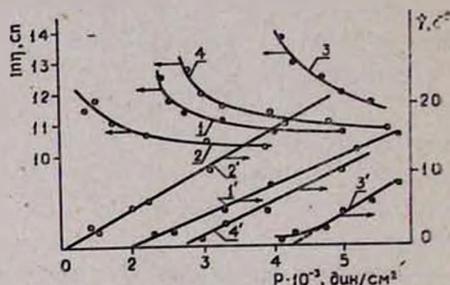


Рис. 3. Зависимость вязкости и градиента сдвига от напряжения сдвига (каолин, 50 вес. %): 1, 1', 2, 2' — бутанол, 3, 3', 4, 4' — изопропанол.

Вязкость суспензии модифицированного каолина больше контрольного до концентрации твердой фазы 10 вес. % (рис. 2, кр. 5,6), при больших же концентрациях вязкость меньше (рис. 2, кр. 3, 4). Во всех случаях разница уменьшается при механических воздействиях (рис. 2, кр. 7,8, рис. 3) и при нагревании (рис. 2, кр. 1—6).

Объяснение этого факта не выходит за рамки вышеприведенных рассуждений. Увеличение поверхностной энергии облученного оксида является причиной образования коагуляционно-тиксотропной структуры повышенной прочности при малых степенях наполнения (избыток среды диспергирования) и агрегирования частиц при больших степенях (недостаток фазы). Уменьшение предела текучести может быть связано с уменьшением концентрации частиц, т. е. агрегацией (рис. 3). Изменение энергии активации вязкого течения на $8 \div 10 \text{ кДж/моль}$, а также температура перехода ($40\text{—}70^\circ$) позволяют предположить, что за дополнительную стабилизацию структурной сетки ответственны водородные связи.

Температурный переход зависит от количества центров на поверхности аналогично [12] и, как видно, от дозы облучения. Он имеет экстремальный характер с максимумом при 15 крад. В данной работе эта доза использована нами для модифицирования всех оксидов (рис. 4).

Как известно, полиамид имеет в своих цепях акцепторы протонов. Исходя из того, что взаимодействие облученного SiO_2 с полиамидом больше контрольного, можно предположить, что облучение приводит к увеличению числа протонированных активных центров поверхности оксидов.

К сказанному следует добавить, что измерения вязкости суспензий в воде и глицерине не выявили аномалии, хотя оксид после высушивания проявлял аномалию в использованных в работе средах. Отсюда видно, что эффект облучения сохраняется, но не проявляется. Возможно, что причиной этому является большое поверхностное натяжение воды и глицерина.

Способность длительно (более двух лет) сохранять вновь приобретенные свойства, а также малые дозы облучения позволяют считать предлагаемую методику перспективной для малотоннажных наполненных полимеров.

Эффективность вышеприведенной методики модифицирования показана нами ранее на наполненных эпоксидных клеях [13].

Авторы благодарны сотруднику радиационной лаборатории ИФИ АН Арм. ССР И. Гамбарян за оказанную помощь при облучении оксидов.

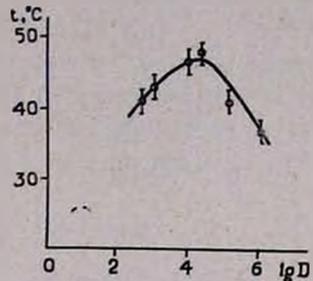


Рис. 4. Зависимость температуры перехода вязкого течения от дозы облучения (каолин в бутаноле, 10 вес. %).

ՕԴՈՒՄ ՃԱՌԱԳԱՅԹՎԱԾ ՀԱՆՔԱՅԻՆ ՊԻԿՄԵՆՏՆԵՐԻ ԻՆՈՒՈԳԻԱԿԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄԵԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Է. Ա. ԲԱՎԱԶՈՎ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիսպերսիայի հանքային պիգմենտների (MgO , TiO_2 , ZnO , V_2O_5 և կառլին/-ի) մածուցիկության և ագրեգատային կայունության ադիացիոն ճառագայթման ազդեցությունը (ռենտգենյան և γ -ճառագայթման) հեղուկ միջավայրում (ն-բուտիլ սպիրտում, էթանոլում, իզոպրոպանոլում, փխցերինում, դիմեթիլ ֆորմամիդում, բուտիլեն գլիկոլում, դիէթիլենտրիամինում և այլն):

Որոշված է վերը նշված պիգմենտների սուսպենզիաների մածուցիկ հոսունության ակտիվացման էներգիան:

Ենթադրվում է, որ ճառագայթումը հանքային պիգմենտների մակերևութի վրա առաջացնում է թթվային բնույթի նոր կենտրոններ:

RHEOLOGICAL FEATURES OF MINERAL PIGMENTS EXPOSED TO RADIATION IN LIQUID MEDIA

G. A. KAZARIAN, E. A. BAKLACHOV and N. M. BEYLERIAN

The effect of radiation (x-rays and γ -rays) on the viscosity and the aggregate stability of the dispersion of mineral pigments (MgO , TiO_2 , ZnO , V_2O_5 and kaolin) in liquid media (*n*-butyl alcohol, ethanol, isopropanol, glycerol, dimethylformamide etc.) has been studied. Viscous flow activation energies of the suspensions of the above-mentioned pigments have been determined. It has been suggested that radiation forms new centers acidic in nature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Панченко, Л. Л. Козлов, В. С. Корицунов, в сб. «Действие излучений высокой энергии на катализаторы и полипропилен», Изд. «Наукова Думка», Киев, 1974, стр. 14.
2. С. Е. Ерматов, Т. Тусеев, ЖФХ, 54, 2528 (1980).
3. Р. М. Шафеев, В. А. Чентурия, В. П. Якушин, Влияние ионизационных излучений на процесс флотации, Изд. «Наука», М., 1971.
4. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, В. Ф. Шумский, ВМС, А15, 2106 (1973).
5. А. Я. Малкин, в сб. «Композиционные полимерные материалы», Изд. «Наукова Думка», Киев, 1975, стр. 60.
6. П. И. Ермилов, Е. А. Индейкин, Физическая химия пигментов и пигментированных материалов, ЯПИ, Ярославль, 1979, стр. 53.
7. Ю. С. Липатов, В. Ф. Шумский, И. П. Гетманчук, II Всесоюзн. конф. по химии и физико-химии олигомеров, Черногловка, 1979, стр. 23.
8. Ж. К. Гилядов, В. Ю. Эрман, С. Н. Толстая, Колл. ж., 37, 545 (1975).
9. В. Н. Манин, А. Н. Громов, Лыонг-Дык-Туан, в кн. «Наполнители полимерных материалов», МДНТП, М., 1977, стр. 170.
10. Н. Б. Урьев, Э. И. Сливак, Колл. ж., 43, 184 (1981).
11. Т. Г. Шалопалкина, С. И. Ерохина, И. Д. Кулешова, В. А. Алещенко, А. А. Трапезников, Колл. ж., 43, 107 (1981).
12. В. Ф. Шумский, С. А. Зубко, Н. И. Лицов, Л. В. Хайленко, Ю. С. Липатов, ВМС, 14, 1409 (1972).
13. Г. А. Казарян, Г. А. Айрапетян, О. И. Наумова, В. А. Саркисян, Т. Н. Навасардян, Арм. хим. ж., 30, 359 (1977).