

It has been shown that it is possible to obtain high and stable characteristics of zinc electrodes, under certain conditions, using micro-porous separators and plastic bounders, and at the same time no shape change of active mass has been found to occur. The observed performance failure possibly may be due to uncontrolled punctures and poor reproducibility of porosity throughout the zinc electrode.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Suminobu Iwobuchi, Yuasu-Jiho, № 52, April, 1982, p. 44.
2. З. П. Архангельская, С. Г. Котоусов, М. Н. Машевич, Новое в производстве аккумуляторов, в сб. ЦНИТИЭП, М., 1964.
3. J. W. Diggle, A. H. Despic, J. O'M. Bockris, J. Electrochem. Soc., 116, 1503 (1969).
4. F. J. Welcher. The Analytical Uses of EDTA, Van Nostrand, Princeton, N. Y., 1958, p. 149.

Армянский химический журнал, т. 38, № 3, стр. 153—159 (1985 г.)

УДК 541.127

ИНГИБИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ФЕНОЛОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ОКИСЛЯЮЩИХСЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕРМОИНДИКАТОРАХ

Р. Л. ВАРДАНЯН, Г. В. ПАРСЯН и Г. Г. АКОПЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 12 I 1984

Методом поглощения кислорода исследована ингибирующая способность ряда фенолов и аминов при жидкофазном окислении трехкомпонентных систем сложных эфиров холестерина. Определены стехиометрические коэффициенты ингибирования (i) и отношения констант скоростей реакций продолжения (k_2) и линейного обрыва (k_7) цепей. Установлено, что активность ингибиторов уменьшается в присутствии гидропероксидов.

Рис. 4, табл. 1, библиографических ссылок 12.

Стабилизирующая способность фенолов и ароматических аминов для окисляющихся индивидуальных эфиров холестерина изучена в [1, 2]. Однако на практике в качестве холестеринических жидкокристаллических термоиндикаторных материалов применяют не отдельные эфиры холестерина, а их двух- и многокомпонентные смеси [3]. Кроме того, недавно нами было показано [4], что эффективность стабилизаторов при окислении индивидуальных веществ может сильно отличаться от их эффективности при окислении двух- и многокомпонентных смесей. Поэтому представляет интерес исследовать ингибирующую способность антиоксидантов в многокомпонентных жидкокристаллических термоиндикаторах.

Активность вводимых ингибиторов оценивалась по кинетическим параметрам k_7/k_2 и начальным скоростям окисления. В качестве объектов исследования использовали выпускаемые термоиндикаторы марки «ч. д. а.» с температурным диапазоном мезофаз 318—323 К (ТИ₁) и 323—328 К (ТИ₂). Термоиндикатор ТИ₁ представляет собой смесь сложных эфиров холестерина, содержащую 60% пеларгоната, 31% олеата и 9% валерата, а ТИ₂—65% пеларгоната, 24% олеата и 11% валерата. Окисление термоиндикаторов проводили в иницированном режиме в растворе хлорбензола, при температуре 348 К. Инициатором служил азодиизобутиронитрил (АИБН), для которого в индивидуальных эфирах холестерина $k_i = 2,25 \cdot 10^{15} \exp(-130\,000/RT)$, с⁻¹ [5]. Используемые ингибиторы приведены в таблице. Концентрация термоиндикаторов во всех опытах составляла 0,52 моль/л.

Скорость окисления измеряли по поглощению кислорода на манометрической установке. Методика проведения эксперимента и способы очистки реагентов описаны в [1, 2]. Давление кислорода 85 кПа. При иницированном окислении учитывали газовыделение в результате распада АИБН, рекомбинации пероксидных радикалов и поглощение кислорода первичными радикалами из инициатора [6].

На рис. 1 представлены зависимости скорости окисления (V_{O_2}) от концентрации ТИ₁ ($[RH]$) и скорости иницирования (V_i). Видно, что в обоих случаях зависимость линейная. Аналогичные результаты были получены для ТИ₂. Полученные данные свидетельствуют о том, что окисление термоиндикаторов осуществляется по цепному радикальному механизму. Следовательно, для окисляющихся термоиндикаторов можно записать

Скорость окисления измеряли по поглощению кислорода на манометрической установке. Методика проведения эксперимента и способы очистки реагентов описаны в [1, 2]. Давление кислорода 85 кПа. При иницированном окислении учитывали газовыделение в результате распада АИБН, рекомбинации пероксидных радикалов и поглощение кислорода первичными радикалами из инициатора [6].

На рис. 1 представлены зависимости скорости окисления (V_{O_2}) от концентрации ТИ₁ ($[RH]$) и скорости иницирования (V_i). Видно, что в обоих случаях зависимость линейная. Аналогичные результаты были получены для ТИ₂. Полученные данные свидетельствуют о том, что окисление термоиндикаторов осуществляется по цепному радикальному механизму. Следовательно, для окисляющихся термоиндикаторов можно записать

$$V_{O_2} = \left(\frac{k_2}{V k_6} \right)_{\text{эфф}} [RH] \sqrt{V_i}, \text{ моль/л} \cdot \text{с} \quad (1)$$

где $(k_2/k_6)_{\text{эфф}}$ для окисляющихся многокомпонентных смесей—сложная функция от концентраций компонентов смеси и кинетических параметров соокисления [6, 7], k_6 —константа скорости реакции квадратичного обрыва цепей, $[RH]$ —суммарная концентрация всех компонентов, входящих в состав термоиндикаторов. Параметр окисляемости $(k_2/k_6)_{\text{эфф}}$ для использованных термоиндикаторов определяли с помощью уравнения (1) в интервале температур 333—358 К. Соответственно получили:

$$(k_2/k_6^{1/2})_{\text{эфф}}^{\text{ТИ}_1} = 2,4 \cdot \exp(-14400/RT), (\text{л/моль} \cdot \text{с})^{1/2}$$

$$(k_2/k_6^{1/2})_{\text{эфф}}^{\text{ТИ}_2} = 2,56 \cdot \exp(-15500/RT), (\text{л/моль} \cdot \text{с})^{1/2}$$

При 348 К соответственно $1,65 \cdot 10^{-2}$ и $1,20 \cdot 10^{-2}$ ($\text{л/моль} \cdot \text{с})^{1/2}$.

Из полученных результатов следует, что термоиндикатор ТИ₁ окисляется быстрее ТИ₂. Это объясняется большим содержанием олеата в ТИ₁.

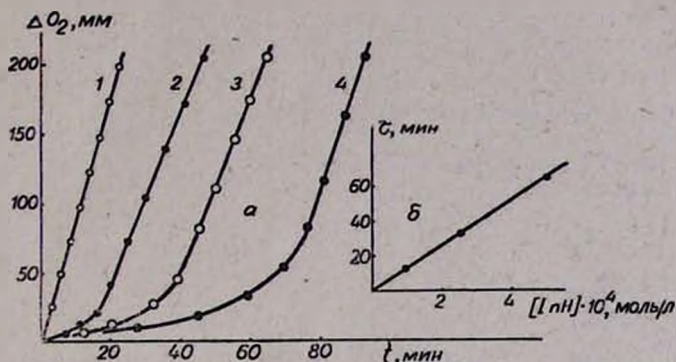


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода термоиндикатором ТИ₁: а — в присутствии 1 — 0; 2 — 1; 3 — 2,5; 4 — $4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л α -нафтола; б — зависимость периодов индукции поглощения кислорода от концентрации α -нафтола. $[\text{RH}] = 0,52$ моль/л, $V_i = 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, $T = 348$ К,

На рис. 2 представлены кинетические кривые поглощения кислорода термоиндикатором ТИ₁ в присутствии различных концентраций α -нафтола. Видно, что α -нафтол тормозит окисление с четко выраженными периодами индукции (τ), которые находятся в линейной зависимости от концентрации ингибитора (рис. 2б). Аналогичные зависимости были получены для остальных изученных ингибиторов, как для ТИ₁, так и ТИ₂. Линейная зависимость τ от $[\text{InH}]_0$ свидетельствует о том, что обрыв цепей осуществляется только на InH . Это позволило рассчитать стехиометрический коэффициент ингибирования по формуле $f = a \cdot V_i / [\text{InH}]_0$. Значения f для изученных ингибиторов приведены в таблице. Из таблицы видно, что для большинства ингибиторов $f = 2$.

Кинетические параметры k_7/k_2 , характеризующие активность ингибиторов (рис. 3), определялись из кривых поглощения кислорода, по уравнению [8]

$$\Delta[\text{O}_2]/[\text{RH}] = -\frac{k_2}{k_7} \ln(1 - t/\tau) \quad (2)$$

где $\Delta[\text{O}_2]$ — концентрация поглощенного кислорода за время t , τ — определяется по методике [8]. Значения k_7/k_2 приведены в таблице.

Для стабилизации термоиндикаторов ТИ₁ и ТИ₂ из изученных ингибиторов можно рекомендовать ингибиторы 1, 7 и 13 (табл.).

Значения k_1/k_2 и f для некоторых фенолов и ароматических аминов
в окисляющихся термондикаторах ТИ₁ и ТИ₂. Т=348 К

№	Ингибитор	$k_1/k_2 \cdot 10^{-2}$		f	
		ТИ ₁	ТИ ₂	ТИ ₁	ТИ ₂
1	Пирокатехин	3,75*	4,05*	2,00*	2,10*
2	Гидрохинон	1,75	1,53	2,05	1,95
3	2-Третбутилгидрохинон	1,74	1,91	1,50	1,80
4	4-Оксибифенил	0,34	0,58	2,40	2,00
5	2,2-Метил-бис(4-метил-6-третбутил-фенол)	1,80	2,30	2,80	3,20
6	1,3,5-Трис(3,5-дитретбутил-4-гидрокс-бензил)мезитилеи	0,69	0,47	4,20	4,80
7	α -Нафтол	3,44	3,45	2,00	2,00
8	Ионол	0,85	1,20	1,75	1,90
9	2,6-Диметоксифенол	—	—	1,80	1,85
10	α -Нафтиламин	1,70	1,82	2,30	2,00
11	β -Нафтиламин	0,60	0,46	1,80	1,85
12	N-Фенил- α -нафтиламин	—	—	2,00	1,80
13	N-Фенил- β -нафтиламин	1,85	2,04	—	—
14	o-Фенилендиамин	1,50	1,42	1,85	1,50
15	m-Фенилендиамин	1,32	1,29	1,92	—
16	p-Фенилендиамин	1,42	1,45	—	—
17	N,N'-Динафтил-л-фенилендиамин	—	—	2,00	2,20

* Ошибка при измерении k_1/k_2 составляет $\pm 15\%$, а для f — $\pm 5\%$.

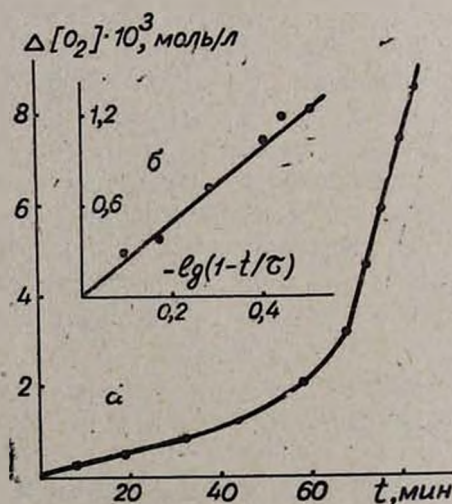


Рис. 3. Кинетическая кривая поглощения кислорода ТИ₁ в присутствии $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л 2-третбутилгидрохинона (а) и его полулогарифмический анаморфоз (б). $V_t = 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, $[RH] = 0,52$ моль/л, Т=348 К.

Существенным недостатком жидкокристаллических термощиндикаторных материалов является сравнительно быстрое их старение, даже в присутствии ингибиторов [9, 10]. Первичным продуктом окисления являются гидропероксиды. С целью выяснения их влияния на эффективность ингибиторов было изучено ингибированное окисление холестериллаурата с добавками различных количеств гидропероксида лаурата. Гидропероксид был получен автоокислением лаурата при 375 К и выделен из этилового спирта.

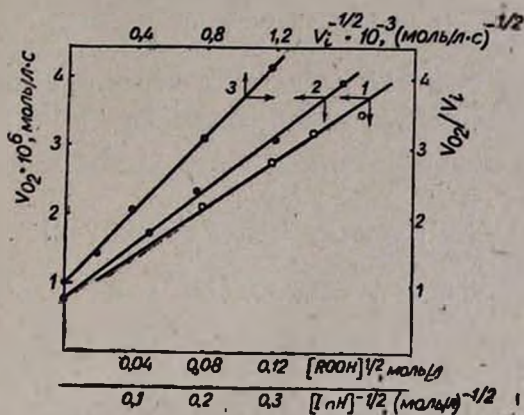
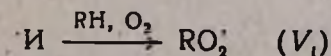
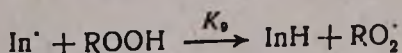
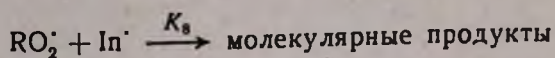
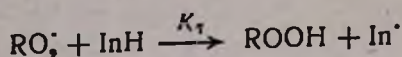
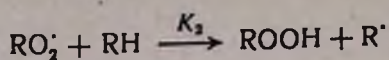


Рис. 4. Зависимость V_{O_2} холестериллаурата: 1 — от концентрации α -нафтиламина ($[ROOH] = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $V_i = 8,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$), 2 — от концентрации гидропероксида ($[InH] = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, $V_i = 8,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$), 3 — зависимость V_{O_2}/V_i от $V_i^{-1/2}$ ($[ROOH] = 1,44 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, $[InH] = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$).

Исходя из кинетических кривых поглощения кислорода холестериллауратом с различными концентрациями гидропероксида лаурата сделан вывод, что гидропероксид практически не влияет на скорость инициированного окисления лаурата (аналогичный результат был получен в [11] при окислении пеларгоната). Иначе обстоит дело при ингибированном окислении. В отсутствие гидропероксида окисление лаурата в присутствии α -нафтиламина идет с периодом индукции, равным 30 мин. По мере увеличения концентрации гидропероксида поглощение кислорода идет без периода индукции, а скорость окисления стремится к скорости безингибированного окисления. Были сняты также зависимости скорости окисления лаурата в присутствии $1,44 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ гидропероксида от концентрации α -нафтиламина и от скорости инициирования. Полученные результаты спрямляются в координатах $V_{O_2} - V_i^{-1/2}$, $V_{O_2} - [ROOH]^{1/2}$ и $V_{O_2} - [InH]^{-1/2}$ (рис. 4). Указанные зависимости можно получить, предположив, что механизм окисления лаурата в присутствии ингибитора и гидропероксида аналогичен механизму, предложенному в [12].





Если реакция радикала $\text{In}^\cdot$ с гидропероксидом протекает значительно быстрее, чем обрыв цепей по реакции $\text{In}^\cdot$ с $\text{RO}_2^\cdot$, то тогда между концентрациями $\text{In}^\cdot$ и $\text{RO}_2^\cdot$ имеет место линейная зависимость

$$[\text{In}^\cdot] = (k_7 [\text{InH}] / k_9 [\text{ROOH}]) [\text{RO}_2^\cdot],$$

а скорость окисления

$$V_{O_2} = V_i + k_2 [\text{RH}] (k_9 V_i [\text{ROOH}] / 2k_7 k_8 [\text{InH}])^{1/2}$$

или

$$V_{O_2} / V_i = 1 + k_2 [\text{RH}] (k_9 [\text{ROOH}] / 2k_7 k_8 V_i [\text{InH}])^{1/2} \quad (3)$$

Как видно из рис. 4, экспериментальные данные хорошо описываются уравнением (3), откуда отношение $k_2 (k_9 / k_7 k_8)^{1/2} = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ (л/моль} \cdot \text{с)}^{1/2}$.

Таким образом, уменьшение активности ингибиторов в термоиндикаторах можно объяснить накоплением в системе гидропероксидов, приводящих к образованию пероксидных радикалов. Вероятно, этим же объясняются полученные заниженные значения k_7/k_2 и f для ряда ингибиторов.

ՖԵՆՈԼՆԵՐԻ ԵՎ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԻՆՀԻԲՍՅՆՈՂ ԸՆԴՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԵՂՈՒԿ ԲՅՈՒԴԵՂԱՅԻՆ ՋԵՐՄԱԻՆԴԻԿԱՏՈՐՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ

Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Գ. Վ. ՓԱՐՍՅԱՆ և Դ. Դ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ

Ուսումնասիրված են մի շարք ֆենոլների և արոմատիկ ամինների ինհիբացնող հատկությունները հեղուկ բյուրեղական շերտաինդիկատորների օքսիդացման ընթացքում: Նրանց համար որոշված են ինհիբացման ստեքիոմետրիկ գործակիցները և K_2 ու K_7 ռեակցիաների արագության հաստատունների հարաբերությունները: Ցույց է տրված, որ հիդրօպերօքսիդի առկայությամբ ինհիբիտորի ակտիվությունն ընկնում է:

THE INHIBITING CAPACITY OF PHENOLS AND AROMATIC AMINES DURING THE OXIDATION OF LIQUID CRYSTALS OF THERMOINDICATORS

R. L. VARDANIAN, G. V. PARSIAN and G. G. HAKOPIAN

The inhibiting capacity of several phenols and aromatic amines during the oxidation of liquid crystals of thermoindicators has been studied.

Their inhibition stoichiometric coefficients and the ratios of the reaction rate constants K_2 and K_1 have been determined. It has been shown that the activity of the inhibitor decreases in the presence of hydroperoxide.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Айвазян, Р. Л. Варданян, Кин. и кат., 19, 1424 (1978).
2. Р. Л. Варданян, Т. М. Айвазян, Н. С. Ханукаева, А. В. Тигранян, А. Г. Ванесян, Арм. хим. ж., 31, 738 (1978).
3. А. П. Капустин, Экспериментальные исследования жидких кристаллов, Изд. «Наука», М., 1978, стр. 341.
4. Р. Л. Варданян, Р. А. Гаспарян, Г. В. Парсян, Арм. хим. ж., 36, 764 (1983).
5. Г. Э. Дингчян, Р. Л. Варданян, М. Г. Варданян, Б. Б. Ханукаев, Арм. хим. ж., 30, 295 (1977).
6. Р. Л. Варданян, Р. А. Гаспарян, Г. Б. Парсян, Кин. и кат., 25, 1048 (1984).
7. И. А. Олейда, А. Г. Матвиенко, ДАН Укр. ССР, № 4, 281 (1979).
8. А. А. Харитонова, З. Г. Козлова, В. Ф. Цепалов, Т. П. Гладышев, Кин. и кат., 20, 539 (1979).
9. Жидкокристаллические термоиндикаторы, ротопринт ВНИИ монокристаллов, Харьков, 1975.
10. И. И. Горина, И. Г. Чистяков, М. Ю. Рубцова, Кристаллография, 22, 334 (1977).
11. Р. Л. Варданян, Арм. хим. ж., 35, 93 (1982).
12. Е. Т. Денисов, Г. И. Ковалев, Окисление и стабилизация реактивных топлив, Изд. «Химия», М., 1983, стр. 109.

Армянский химический журнал, т. 38, № 3, стр. 159—165 (1985 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.183.6

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОСИЛИКАТНОГО АДсорбЕНТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ИЗВЕСТНЯКА СО ЩЕЛОЧНО- КРЕМНЕЗЕМИСТЫМ РАСТВОРОМ

Г. Г. МАРТИРОСЯН, Дж. М. ГУКАСЯН, Э. Б. ОВСЕПЯН, Э. Х. АНАКЧЯН,
А. А. КАЗИНЯН и А. М. САФАРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 XII 1983

Изучен процесс получения гидросиликатного продукта взаимодействием щелочно-кремнеземистого раствора с природным известняком при различных соотношениях $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в исходной реакционной смеси. Получены продукты с общим и расчетным