КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.284

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ КАК МЕРА
АГРЕГИРОВАННОСТИ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗОЛЕЙ

Л. И. АРУТЮНЯН, Н. П. ТУМАНЯН и Г. Г. БАЛАЯН

Армянский филиал ВНИИ «Реахром», Ереван

Поступило 17 IX 1987

Одними из важных параметров кремнезольей, определяющих их целевое назначение, являются размер и пористость частиц, распределение частиц по размерам, наличие агрегатов из индивидуальных частиц [1]. Выявление этих параметров часто требует использования специальных методик, в частности, электронной микроскопии.

Настоящая работа проведена с целью выявления возможности использования характеристической вязкости кремнезольей как меры оценки степени агрегированности частиц дисперсной фазы.

Известно [2], что характеристическая вязкость растворов ($[\eta]$) определяется следующим соотношением:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c}, \quad (1)$$

где η и η_0 — вязкость раствора и растворителя, соответственно; c — концентрация раствора, выраженная в г/см³. Отсюда $[\eta]$ имеет размерность, выраженную в см³/г.

Для растворов, содержащих твердые частицы

$$[\eta] = v \frac{v}{M}, \quad (2)$$

где v — объем частицы, M — масса одной частицы, v — коэффициент, зависящий от формы частиц.

Для сферических частиц $v = 2,5$. При отклонении формы частиц от сферической v растет.

Характеристическая вязкость коллоидных растворов является мерой потерь энергии, вызванных вращением частиц в среде растворителя. Именно поэтому $[\eta]$ должна быть чувствительна к процессу агрегации частиц в коллоидных системах. Известно [1], что дисперсная фаза в кремнезольях представляет собой достаточно жесткие частицы сферической формы. При их агрегации должно наблюдаться увеличение $[\eta]$ кремнезольей вследствие того, что, во-первых, агрегаты по форме могут сильно отличаться от сферической, во-вторых, при вращательном движении агрегатов вместе с ними увлекается и часть растворителя, масса которого в уравнениях (1) и (2) не учитывается; следовательно, потери энергии на вращательное движение растут. Та-

ким образом, используя экспериментальные значения $[\eta]$ и уравнение (2), может быть оценена плотность частиц дисперсной фазы. Сравнивая ее с теоретической плотностью, можно получить информацию об агрегированности частиц коллоидной системы. При этом следует иметь в виду, что оцениваемая по уравнению (2) плотность является кажущейся.

Высказанные предположения были экспериментально проверены на зарубежных монодисперсных кремнезольях с плотными индивидуальными частицами и кремнезольях, синтезированных нами в условиях, обеспечивающих наличие плотных сферических частиц с различной степенью агрегирования. Синтез проводили способом, описанным в работе [3]. При этом, поддерживая постоянными параметры синтеза — температуру (близкую к 100°), скорость подпитки, концентрацию растворов поликремневой кислоты (ПКК) по диоксиду кремния (4,0 масс.%) и т. д. — варьировали лишь временем старения растворов ПКК, используемых на стадии роста частиц кремнезольей. Старение растворов ПКК происходило при комнатной температуре.

Кроме характеристической вязкости кремнезольей, определяемой при 25° с помощью капиллярного вискозиметра типа Уббелюде, контролировали также величину pH кремнезольей и удельную поверхность частиц ($S_{уд.}$) по методике, изложенной в работе [4].

Полученные результаты представлены в таблице. Здесь же приведена рассчитанная на основе измерений $[\eta]$ плотность частиц (агрегатов) различных кремнезольей (d).

Таблица

Некоторые параметры, характеризующие кремнезольи

Время старения ПКК	$S_{уд.}, м^2/г$	pH	$[\eta], см^3/г$	$d, г/см^3$
Свежеприготовл.	260	8,4	1,5	1,7
24 ч	350	7,8	3,3	0,8
72 ч	485	7,0	8,5	0,3
Золь марки „Ludox LS“	250	8,4	1,4	1,8

Следует отметить, что рассчитанная плотность ряда других зарубежных кремнезольей с плотными сферическими частицами оказалась в интервале $1,7 \div 2,0 г/см^3$. Некоторое отличие рассчитанной плотности частиц SiO_2 от теоретической ($2,2 г/см^3$) связано, видимо, с наличием на поверхности коллоидных частиц так называемого геля-слоя и с некоторой агрегированностью частиц.

Данные таблицы показывают, что $[\eta]$ очень чувствительна к наличию агрегатов в коллоидной системе. Наименьшее ее значение обнаруживается в кремнезольях, полученных на основе свежеприготовленных растворов ПКК (в условиях образования плотных индивидуальных частиц). Старение ПКК приводит к получению кремнезольей с мелкими частицами, сильно склонными к агрегированию, что и

проявляется измерениями $[\eta]$. При этом падает и величина рН кремнезоль.

Для выявления возможного влияния величины рН кремнезоль на $[\eta]$ все образцы были приведены деионизацией на катионите КУ-2-8 в H^+ -форме к рН 2,7. При этом измеренные величины $[\eta]$ не изменились. Отсюда можно заключить, что частицы в агрегатах достаточно прочно связаны друг с другом, а агрегаты образуются, скорее всего, в процессе синтеза кремнезоль.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования характеристической вязкости как меры оценки агрегированности частиц кремнезоль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Р. — Химия кремнезема. М., Мир, 1982, ч. 2, 712 с.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. — Структура макромолекул в растворах. М., Наука, 1964, 720 с.
3. Фролов Ю. Г., Шабанова Н. А., Лескин В. В., Павлов А. И. — Колл. ж., 1976, т. 38, с. 1205.
Sears G. W. — *Analyt. Chem.*, 1956, v. 28, № 12, p. 1981.

Армянский химический журнал, т. 42, № 9, стр. 603—605 (1989 г.)

УДК 546.73+546.56+546.72+546.71+546.47

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С НЕКОТОРЫМИ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Л. Е. ПОГОСЯН, М. Х. МИНАСЯНЦ, А. М. АРАКЕЛЯН и С. Н. АВАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 VII 1986

Настоящая работа посвящена получению и изучению комплексных соединений $Cu(II)$, $Mn(II)$, $Zn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ и $Cd(II)$ с 4-хлор-7-фенил- β -морфолилпропиофеноном — $C_{11}H_{20}O_2NCl$ (I). Полученные соединения представляют мелкокристаллические, устойчивые на воздухе длительное время порошки с характерным для каждого металла цветом.

Структура этих комплексов следует из полученных экспериментальных данных (табл.). Так, на основании изучения молярной электропроводности водных растворов комплексов установлено, что они являются электролитами. Измерение электропроводности растворов показало, что комплексы в воде практически полностью диссоциированы на ионы.

В ИК спектрах частоты колебаний двойной связи $C=O$ смещены на 50—70, связи $C-N$ — на 35—50 cm^{-1} при переходе от свободного