

Данные наблюдения подтверждаются результатами испытаний емкостно-омическим методом (см. таблицу). Уменьшение сопротивления и рост электрической емкости образцов связаны с увеличением скорости проникновения агрессивной среды к металлической подложке. Образцы покрытий на основе исследуемой композиции имеют высокую химическую стойкость, о чем свидетельствует незначительное изменение электрической емкости и сопротивления при испытаниях емкостно-омическим методом. В частности, для образцов исследуемой композиции электрическая емкость растет в 3—4 раза медленнее, чем для эмали ПФ-133.

Таким образом, покрытия на основе полиэфирно-эпоксидной композиции, содержащей полиэфирную смолу, эпоксидную смолу и фосфат титана, являются устойчивыми при работе в агрессивных средах минеральных удобрений и могут быть рекомендованы для использования в сельскохозяйственном машиностроении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рейбман А. И. Защитные лакокрасочные покрытия.— Л.— 1982.— С. 33.
2. Sreeves J., Thurman L. The epoxy polyetheric compositions // Polym. Paint. Colour. J.— 1978.— Vol. 168, N 3987.— P. 950.
3. Кохановский К. К., Титов В. П., Сорокин М. Е., Котопочик К. У. Исследование некоторых свойств полимерных композиционных материалов, наполненных фосфатами металлов // Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Современное состояние, перспективы разработки, производства и применения неорганических пигментов и наполнителей». 10—13 июня 1980 г., г. Челябинск.— М., 1980.— С. 66.
4. Карякина М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий.— М., 1977.— С. 151.

УДК 631.83

Х. М. Александрович, И. И. Гончарик, Т. Д. Митина

#### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АЛКИЛСУЛЬФАТОВ НАТРИЯ НА ГИДРОФОБИЗАЦИЮ СУЛЬФАТА КАЛИЯ-АММОНИЯ И ХЛОРИДА АММОНИЯ

Получение бесхлорных калийных удобрений после конверсии хлористого калия сульфатсодержащими солями, в частности сульфатом аммония, возможно путем разделения конечных продуктов реакции методом флотации с применением в качестве реагентов-собирателей алкил-

сульфатов натрия с длиной углеводородной цепи  $C_8$  —  $C_{14}$  [1]. Оптимальные показатели флотации достигаются при использовании низкоцепочечных гомологов  $C_8$ — $C_{10}$  [2, 3], что, вероятно, обусловлено ионно-молекулярным составом этих реагентов в растворе, отличающимся большей поверхностной и гидрофобизирующей активностью по сравнению с мицеллярными агрегатами. При использовании алкилсульфатов  $C_{12}$ — $C_{14}$  наряду с адсорбционно-активными ионами в формировании адсорбционных слоев принимают участие мицеллы различной формы и дисперсности, что должно оказывать влияние на гидрофобизацию поверхности минералов и, следовательно, их флотацию.

На основании изложенного представляется необходимым изучить гидрофобизацию флотируемых минералов — сульфата калия-аммония и хлорида аммония, обработанных алкилсульфатами с различной длиной цепи, во взаимосвязи с их флотацией.

Из существующих методов определения гидрофобизации тонкодисперсных материалов для практического применения наиболее удобен метод пропитки, основанный на измерении скорости падения столба жидкости, расположенной над столбом порошка, предложенный в работе [4]. При использовании этого метода характеристикой смачивания порошка является время  $\tau_0$ , за которое первоначальный столб жидкости над порошком уменьшается в 2,718 раза. Оно легко определяется после спрямления кривой кинетики процесса пропитки

$$2,3 \lg H = 2,3 \lg H_0 - \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (1)$$

где  $H_0$  и  $H$  — высота исходного и образующегося после пропитки столбов жидкости над порошком соответственно, см;  $\tau$  — время наблюдения, мин.

Так как смачиваемость поверхности характеризуется краевым углом смачивания  $Q$ , связь между  $\cos Q$  и  $\tau_0$  выражается следующим образом [4]:

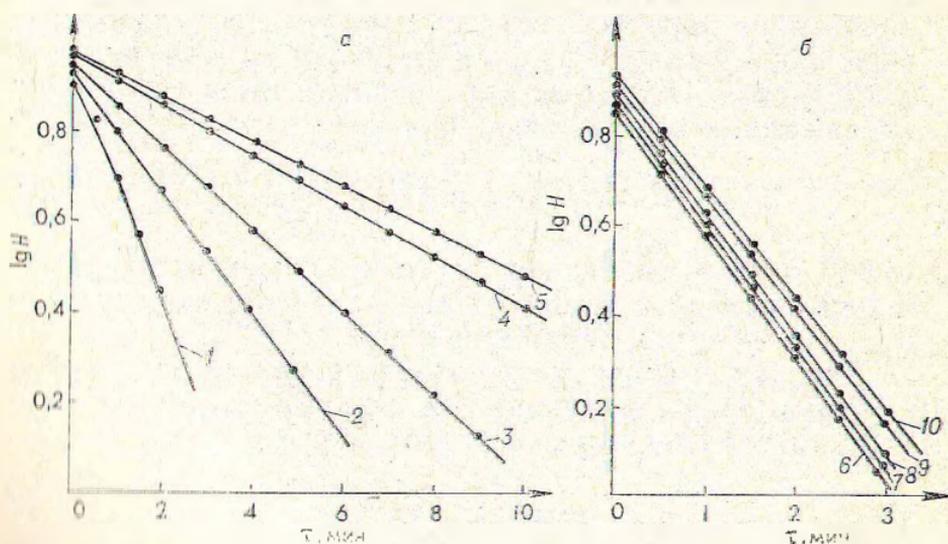
$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{\sigma \cos Q r}{2\eta l_0^2 \pi}, \quad (2)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение жидкости;  $r$  — радиус пор,  $\eta$  — вязкость среды,  $l_0$  — расстояние, пройденное жидкостью в столбе порошка за время  $\tau_0$ .

Из уравнения (2) видно, что  $\tau_0$  обратно пропорционально  $\cos Q$ . Следовательно, хорошо смачиваемые поверхности должны характеризоваться меньшими значениями  $\tau_0$ .

Изучение скорости пропитки проводили на установке, состоявшей из стеклянной трубки диаметром 10 мм и высотой 30 мм, в нижний конец которой был впаян стеклянный фильтр. После заполнения трубки порошком соли при одинаковой степени заполнения и уплотнения исследуемых образцов сверху присоединяли наклонный градуированный капилляр, заполненный водой. По мере пропитки порошка водой мениск в капилляре опускался и его положение фиксировалось через определенные промежутки времени. Получение гидрофобизированных порошков и определение величины адсорбции алкилсульфатов на соли проводили по методике, изложенной в работе [3].

Из приведенных на рисунке данных видно, что алкилсульфаты натрия, адсорбированные на поверхности сульфата калия-аммония, гидрофобизируют ее, в результате чего понижается скорость пропитки порошка жидкостью по сравнению с необработанным образцом. При этом с увеличением длины цепи алкилсульфатов натрия от  $C_8$



Понижение высоты столба жидкости в зависимости от времени  $\tau$  для сульфата калия-аммония (а) и хлорида аммония (б) при различной длине цепи алкилсульфатов натрия:

1 — исходный ( $K_2$ ,  $NH_4$ ) $_2$ SO $_4$ ; 6 — исходный  $NH_4$ Cl; 2, 7 —  $C_8$ ; 3, 8 —  $C_{10}$ ; 4, 9 —  $C_{12}$ ; 5, 10 —  $C_{14}$

Значения  $H_0$  и  $\tau_0$ , рассчитанные по [4]  
для сульфата калия-аммония и хлорида аммония\*

| Соль              | Алкилсульфаты натрия |               |                  | $H_0$ , см | $\tau_0$ , мин |
|-------------------|----------------------|---------------|------------------|------------|----------------|
|                   | Длина цепи           | Расход, мг/кг | Адсорбция, мг/кг |            |                |
| $(K, NH_4)_2SO_4$ | —                    | —             | —                | 8,12       | 1,72           |
|                   | $C_8$                | 100           | 10,0             | 8,61       | 3,34           |
|                   | $C_{10}$             | 100           | 45,0             | 8,91       | 4,80           |
|                   | $C_{12}$             | 100           | 90,0             | 9,45       | 7,81           |
|                   | $C_{14}$             | 100           | 98,0             | 9,50       | 8,90           |
| $NH_4Cl$          | —                    | —             | —                | 7,20       | 1,52           |
|                   | $C_8$                | 100           | 3,0              | 7,34       | 1,64           |
|                   | $C_{10}$             | 100           | 19,4             | 7,80       | 1,63           |
|                   | $C_{12}$             | 100           | 45,0             | 8,37       | 1,73           |
|                   | $C_{14}$             | 100           | 74,6             | 8,55       | 1,77           |

\* Расчет произведен для следующих условий: температура — 293 К; фракция — менее 0,1 мм.

до  $C_{14}$  скорость пропитки понижается и соответственно возрастает гидрофобизация порошка соли.

При аналогичной обработке хлорида аммония эта зависимость выражена значительно слабее: практически мало изменяется скорость пропитки, а следовательно, и гидрофобизация ее поверхности. Этим можно объяснить ничтожно малую степень извлечения хлорида аммония в пенный слой при его флотации.

По методу наименьших квадратов были рассчитаны  $H_0$  и  $\tau_0$  по уравнению (1) для сульфата калия-аммония и хлорида аммония. Полученные значения, количественно характеризующие гидрофобность поверхности порошков, обработанных алкилсульфатами натрия, а также данные по адсорбции алкилсульфатов на этих солях, приведены в таблице. Для сульфата калия-аммония с увеличением длины цепи алкилсульфатов резко увеличивается  $\tau_0$ , что свидетельствует о повышении гидрофобизации поверхности соли. Так, после обработки соли тетрадецилсульфатом натрия гидрофобизация поверхности возрастает более чем в 5 раз по сравнению с гидрофобизацией исходных образцов этой соли. Для хлорида аммония  $\tau_0$  практически не изменяется.

Хотя с увеличением длины цепи алкилсульфатов натрия гидрофобизация поверхности кристаллов сульфата

калия-аммония возрастает, максимум флотационной активности приходится на более короткоцепочечный состав реагента ( $C_8$ ,  $C_{10}$ ). Объяснить это несоответствие можно исходя из данных по адсорбции различных гомологов алкилсульфатов. Так, с повышением длины их углеводородной цепи адсорбционная активность по отношению к сульфату калия-аммония возрастает и начиная с децилсульфата они практически полностью адсорбируются из раствора на поверхности соли. Известно [5], что полем действия реагентов-собирателей является не только поверхность флотируемых частиц, но и граница раздела жидкость — газ. Высокая адсорбция длинноцепочечных алкилсульфатов натрия на поверхности соли ведет к резкому снижению их равновесной концентрации в растворе, и они не могут участвовать в процессе флотации в качестве пенообразователей. А в этой роли они обеспечивают стабильность пены и пузырьков воздуха, их размеры, скорость подъема, содержание воздуха в пульпе, силу прилипания частиц к пузырькам и необходимую для успешной флотации разницу между статическим и динамическим поверхностным натяжением раствора. Поэтому в случае использования длинноцепочечных алкилсульфатов натрия из-за их высокой адсорбции на поверхности соли и отсутствия свободных ионов и молекул в растворе снижается эффективность процесса флотации.

Таким образом, увеличение гидрофобности поверхности частиц флотируемого минерала не играет определяющую роль в повышении показателей флотации. Не менее важное значение имеют остаточная концентрация реагента во флотационном растворе и его пенообразовательные свойства, чем и объясняется достижение оптимальных флотационных показателей в исследуемом случае при длине цепи алкилсульфатов  $C_8$  и  $C_{10}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 627110 СССР. Способ получения бесхлорного азотсодержащего калийного удобрения / И. И. Гончарик, Э. Ф. Коршук, Х. М. Александрович, Ю. Г. Зонов (СССР).— № 2387351/23—26; Заявлено 20.07.76; Оpubл. 05.10.78, Бюл. № 37.— 1 с.

2. Гончарик И. И., Коршук Э. Ф. Получение бесхлорного калийного удобрения — двойной соли сульфата калия-аммония методом флотации // Химия и хим. технология.— Минск, 1983.— Вып. 18.— С. 7—12.

3. Коршук Э. Ф., Гончарик И. И., Александрович Х. М. Адсорбция и алкилсульфатов натрия продуктами конверсии  $KCl$  и

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при получении бесхлорных калийных удобрений // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук.— 1982.— № 2.— С. 88—92.

4. Зельтман В. М., Шиканов А. Н., Цюрупа Н. Н. Исследование смачиваемости пигментов путем определения скорости их пропитки льняным маслом // Лакокрас. материалы и их применение.— 1962.— № 4.— С. 35—37.

5. Мелик-Гайказян В. И. Пенообразователи. Физико-химические основы теории флотации.— М., 1983.— С. 202—203.

УДК 678.762.3:678.04.047

А. Я. Борзенкова, Г. Д. Кудинова

### ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ СИСТЕМ ДИАФЕН ФП—СУЛЬФЕНАМИД Ц НА ТЕРМООКИСЛЕНИЕ *цис*-1,4-ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА СКИ-3-01

Защита полимеров от термоокисления, приводящего к снижению сроков эксплуатации изделий,— одна из важнейших научно-технических проблем в области химии и технологии полимеров. Особенно сложной является защита резин от термоокислительного воздействия в связи со сложностью их структуры и многокомпонентностью состава, что приводит к многообразию элементарных реакций в процессе синтеза резин и эксплуатации изделий. В результате этих реакций может существенно меняться эффективность защитного действия противостарителей, вводимых в каучуки для повышения их термоокислительной стойкости.

В настоящем сообщении излагаются результаты исследований, являющихся продолжением [1—4] изучения влияния ускорителей серной вулканизации каучуков на ингибирующую активность противостарителей в процессе окисления *цис*-1,4-полиизопренов (ПИ). В нем рассматриваются совместное ингибирующее действие широко применяемого в рецептуре резин противостарителя полифункционального действия *N*-фенил-*N'*-изопропил-*n*-фенилен-диамина (диафен ФП) и *N*-циклогексил-2-бензтриазолилсульфенамида (сульфенамид Ц) на термоокисление каучука СКИ-3-01.

Исследуемые компоненты в виде толуольных растворов вводились в 2%-ные толуольные растворы каучука, предварительно очищенного от примесей. Из растворов каучука изготавливали пленки, которые подвергали оки-