

электроосаждения Мо с металлами семейства железа // Тр. I Укр. респ. конф. по электрохимии. — Киев, 1973. — Ч. 1. — С. 238—246.

5. Грязнова Г. И., Котов В. Л., Кривцов А. К. Особенности получения тугоплавких покрытий с высоким содержанием вольфрама // Тез. докл. совещ. «Совершенствование технологии гальванических покрытий». — Киров, 1980. — С. 232.

6. Тоболич В. В., Васько А. Т. Исследование электроосаждения Ni—W сплавов методом планирования эксперимента // Тр. I Укр. респ. конф. по электрохимии. — Киев, 1973. — Ч. 1. — С. 246—253.

7. Пен Р. З., Менгер Э. М. Статистические методы в целлюлозно-бумажном производстве. — М., 1973. — 119 с.

8. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. — М., 1978. — 319 с.

9. Прикладная электрохимия / Под ред. А. Т. Кудрявцева. — М., 1975. — 553 с.

УДК 631.83

Н. П. Крутько, Е. В. Воробьева, Н. А. Акулич

### ВЛИЯНИЕ ПОЛИКОМПЛЕКСА ПОЛИМЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА — МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНАЯ СМОЛА — МЕДЬ НА СВОЙСТВА ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ

Одним из путей улучшения физико-механических свойств калийных удобрений является гранулирование мелкозернистого хлористого калия с помощью различных связующих добавок, в частности полимерных веществ. Однако при этом новый класс полимерных материалов — поликомплексы, получаемые при взаимодействии противоположно заряженных макромолекул полимерных электролитов, пока широко не используются, так как сведения о влиянии полимер-полимерных комплексов на свойства удобрений и их поведение в солевой среде весьма ограничены.

С целью создания научных основ использования поликомплексов в качестве связующих добавок для удобрений было исследовано влияние полимерного комплекса, образованного полиметакриловой кислотой (ПМАК), мочевиноформальдегидной смолой (МФС) и сернокислой медью ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), на физико-механические свойства (прочность, степень растворения, гигроскопичность) хлористого калия.

Прочность гранул определяли по ГОСТу 215 602-76, степень растворения — по методике, изложенной в работе [1]. Из таблицы следует, что совместное действие смеси ПМАК и МФС значительно эффективнее, чем

Зависимость прочности и степени растворения хлористого калия от вида добавки\*

Физико-механические свойства	Без добавки	В присутствии добавки								
		МФС	ПМАК	МФС:ПМАК			МФС:ПМАК (CuSO <sub>4</sub> )**			
				5:1	3:1	1:1	5:1	3:1	1:1	
Прочность, МПа	26,8	39,6	30,4	47,4	50,1	46,8	54,4	58,2	48,0	
Степень растворения, %	51,0	37,0	42,3	36,1	34,0	35,6	34,2	29,6	32,1	

\* Содержание добавки — 1% от массы КСl.

\*\* Содержание меди — 10% от массы добавки.

отдельных добавок. Наибольшее увеличение прочности (в 1,9 раза) и уменьшение степени растворения (в 1,5 раза) достигается при использовании в качестве связующей добавки смеси ПМАК и МФС, молярное соотношение компонентов в которой составляет 1:3. Введение в состав данной смеси меди позволяет добиться увеличения прочности в 2,2 раза и уменьшения степени растворения в 1,7 раза по сравнению с этими характеристиками для исходных образцов КСl.

Связующая добавка на основе ПМАК и МФС приводит к уменьшению гигроскопичности хлористого калия, о чем свидетельствуют кинетические кривые поглощения влаги (рис. 1). Коэффициенты гигроскопичности, рассчитанные исходя из кинетических кривых влагопоглощения [2], показывают, что обработка хлористого калия ПМАК и МФС по отдельности приводит к их уменьшению в 1,7 и 2,4 раза соответственно по сравнению с данным коэффициентом для образца КСl без добавки. В

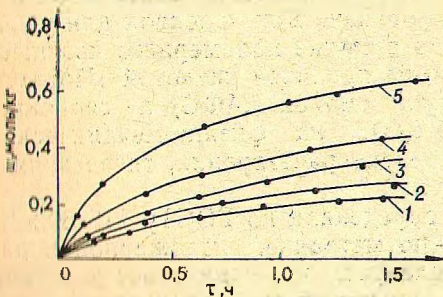


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции водяных паров хлористым калием при относительной влажности воздуха 82,1%:

1—1% смеси ПМАК+МФС, содержащей 10% меди; 2—1% смеси ПМАК+МФС; 3—1% МФС; 4—1% ПМАК; 5—без добавки; W—количество поглощенной влаги; τ—время влагопоглощения

случае использования в качестве связующей добавки смесей ПМАК+МФС и ПМАК+МФС+CuSO<sub>4</sub> коэффициенты гигроскопичности уменьшаются в 3,2 и 4,7 раза соответственно.

Улучшение физико-механических свойств калийных удобрений в связи с внесением добавок — следствие образования на поверхности и внутри гранул труднорастворимых полимерных пленок, которые представляют собой поликомплексы, образованные в процессе термообработки за счет взаимодействия функциональных групп ПМАК, МФС и ионов меди.

Для подтверждения образования полимерного комплекса между ПМАК, МФС и сернокислой медью был использован метод ИК спектроскопии.

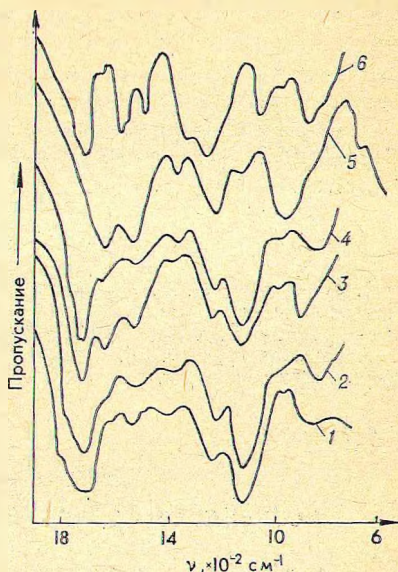


Рис. 2. ИК спектры:

1—поликомплекс ПМАК—МФС, полученный при 383 К и содержащий медь; 2—то же без меди; 3—механическая смесь ПМАК+МФС; 4—поликомплекс ПМАК—МФС, полученный при 293 К; 5—МФС; 6—ПМАК

Анализ ИК спектров смеси ПМАК+МФС, полученной при комнатной температуре и при нагревании (рис. 2), показал, что продукты взаимодействия МФС и ПМАК в растворе представляют собой комплекс, образованный за счет водородных связей между карбоксильными группами ПМАК и группами—NH—CO—NH— в МФС. Об этом свидетельствуют смещение полосы деформационных колебаний O—H карбоксильной группы ПМАК в низкочастотную область (960 см<sup>-1</sup>) и изменение структуры полосы валентных колебаний C=O (1700 см<sup>-1</sup>). Термообработка поликомплекса приводит к образованию химических связей между функциональными группами ПМАК и МФС. Изменение в характере поглощения полос 1600 и 1500 см<sup>-1</sup> при введении ионов

меди в состав поликомплекса дает основание предположить, что полимер-полимерный комплекс на основе ПМАК, МФС и меди стабилизирован не только за счет межмакромолекулярного взаимодействия полимеров, но и донорно-акцепторных связей полиэлектролитов с ионами металла.

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование поликомплекса, образованного ПМАК, МФС и ионами меди, в качестве связующей добавки позволяет улучшить физико-механические свойства калийных удобрений. Кроме того, установленные в данной работе закономерности могут быть применены для получения поликомплексов на основе дешевых и недефицитных продуктов производства полимерных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Здановский А. Б., Каражанов Н. А. Определение коэффициентов скорости растворения измельченных кристаллов // Журн. прикл. химии.— 1959.— Т. 32, № 6.— С. 1259—1267.

2. Кувшинников И. М. Определение гигроскопичности твердых водорастворимых веществ // Хим. пром-сть.— 1970.— № 7.— С. 507—509.

УДК 621.357.035.48

В. А. Петрович

#### ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ ИОНОВ ВОДОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ РЕНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

Состав простейшего раствора для электрохимического катодного восстановления рения можно представить в следующем виде:  $\text{MeReO}_4 + \text{H}_n\text{A} \rightleftharpoons \text{HReO}_4 + \text{MeH}_{n-1}\text{A}$ , где Me — ион щелочного металла ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) или аммония ( $\text{NH}_4^+$ ); А — анион кислотного остатка ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и т. п.);  $n$  — количество атомов водорода в молекуле кислоты (вода как растворитель здесь и в дальнейшем не упоминается). Таким образом, свойства рениевой кислоты ( $\text{HReO}_4$ ) в растворах должны существенно сказываться на кинетике катодного восстановления рения.

В отдельных публикациях [1, 2] рениевая кислота квалифицируется как сильная. Однако сведения об активности ионов водорода в растворах этой кислоты различной молярности, об изменении  $\text{pH}_a$  при разных