

ных полибутадиена и сополимера бутадиена со стиролом подобно рубраксу позволяет регулировать свойства органоволокнита на основе полиэтилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ревяко М. М., Полуянович В. Я. Исследование влияния малых добавок битумов на физико-механические свойства композиций полиэтилен — асбест // Весті АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук.— 1972.— № 1.— С. 133.
2. Ревяко М. М., Полуянович В. Я. О пластификации наполненного полиэтилена // Докл. АН БССР.— 1972.— Т. 16, № 8.— С. 726.
3. Ревяко М. М., Полуянович В. Я. Модификация наполненного полиэтилена с целью улучшения технологических свойств // Общ. и прикл. химия.— Минск, 1974.— Вып. 6.— С. 130.
4. Ревяко М. М., Полуянович В. Я., Крюковский А. И., Паушкин Я. М. К вопросу о пластификации наполненного полиэтилена // Докл. АН СССР.— 1976.— Т. 227, № 4.— С. 926.
5. Полуянович В. Я. Церезин как пластификатор наполненного полиэтилена // Химия и хим. технология.— Минск, 1983.— Вып. 18.— С. 79.
6. Полуянович В. Я., Ключев Ю. П. Использование модифицированного таллового масла для пластификации наполненного полиэтилена // Изв. вузов. Лес. журн., 1981.— № 4.— С. 105.
7. Ревяко М. М., Полуянович В. Я. Дериватографическое исследование пластифицированно-наполненного полиэтилена // Весті АН БССР. Сер. хім. навук.— 1975.— № 5.— С. 129.
8. Карпеченко Н. И. Регулирование свойств армированного полиэтилена: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— М., 1982.— 18 с.

УДК 678.046.3+542.952.6

Н. Л. Тутаева, А. Я. Маркина, М. Д. Белякова, В. А. Якубович *

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЕ И АДСОРБЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕГЕЛЯ

Перспективный путь удешевления кремнеземных наполнителей и расширения их сырьевой базы — разработка экономичных способов переработки и модифицирования кремнегеля — отхода производства фторида алюминия, представляющего собой тонкодисперсный белый порошок, состоящий на 95—96% из SiO_2 .

Ранее было показано, что в ходе полимеризации полярных мономеров в водной суспензии, содержащей кремнезем (аэросил, силикагель) в ионообменной (Zn_2^+ или Cr_3^+) форме, часть образующегося полимера прививается к минеральной поверхности [1, 2]. По-

сколькx такой метод полимеризационного модифицирования прост и эффективен, была сделана попытка применить его к кремнегелю. Однако водные суспензии образцов кремнегеля из различных партий имели рН около 3—4 и поглощения ими ионов цинка и хрома из растворов хлоридов металлов не наблюдалось. Так как ионообменные свойства кремнезема в щелочной среде выражены сильнее, чем в кислой или нейтральной, предварительной стадией получения Zn^{2+} -форм аэросила и силикагеля является нейтрализация их поверхностных силанольных групп растворами гидроксидов натрия и кальция [1, 2].

В нашем исследовании методом потенциометрического титрования изучена обработка суспензий кремнегеля растворами NaOH с молярной концентрацией вещества эквивалента 4—5 моль/л.

Экспериментально установлено, что к моменту достижения рН суспензии около 13 поглощается 15—25 ммоль·экв/г ионов Na^+ , т. е. намного больше теоретически возможного количества эквивалентов поверхностных силанольных групп. Значит, одновременно с нейтрализацией групп SiOH частично растворяется кремнезем и, возможно, примесный гидроксид алюминия. При последующем подкислении такой суспензии серной кислотой до рН 8—9 в осадок выпадает силикагидрогель. Такой частично переосажденный Na^+ -кремнегель отмывали водой до отрицательной реакции на сульфат-анион, при этом одновременно удалялись и примесные фтор-ионы, массовую концентрацию которых измеряли колориметрическим методом [3].

Как показало определение удельной поверхности $S_{уд}$ методом БЭТ по данным низкотемпературной адсорбции азота, получение Na^+ -кремнегеля в ходе описанной щелочно-кислотной обработки сопровождается увеличением $S_{уд}$ с 10—12 до 15—17 м²/г и затрагивает, таким образом, только поверхность частиц, практически не изменяя их размера.

Полимеризационное модифицирование полученного Na^+ -кремнегеля винилацетатом (ВА) и метакриловой кислотой (МАК) было проведено аналогично описанному в работах [1, 2]. Модифицирование кремнегеля осуществляли с целью дальнейшего испытания его в качестве наполнителя сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА). Поэтому ВА был выбран как один из сомоно-

Условия модифицирования наполнителей и состав образцов

Катионная форма наполнителя	Отношение массы наполнителя к объему раствора XMe, г:мл	рН суспензии наполнителя в растворе XMe	Степень замещения Na ⁺ на ион металла, ммоль X экв/г	Мономер	Массовое соотношение мономера и наполнителя	Привес полимера, %	
						до экстракции	после экстракции
<i>Кремнегель</i>							
Zn ²⁺	1:2	7,0	0,16	ВА	1:100	0,8	0,4
					1:50	1,6	0,9
					1:20	4,0	2,2
Cr ³⁺	1:2	4,4	0,29	МАК	1:100	—	1,1
					1:50	—	1,8
					1:20	—	3,3
<i>БС-150</i>							
Zn ²⁺	1:5	6,6	0,25	ВА	1:50	1,7	1,1

меров СЭВА, а МАК — как один из наиболее распространенных модификаторов наполнителей для полиолефинов [4].

При использовании ВА в качестве мономера-модификатора полимеризацию его проводили в присутствии Zn²⁺-кремнегеля, а МАК — Cr³⁺-формы, которые получали обработкой Na⁺-кремнегеля растворами соответствующих хлоридов металлов (XMe). Массовая доля мономера в обоих случаях составляла 1; 2 и 5% от массы кремнегеля. Массовую долю полимера в образцах определяли по потере массы в процессе прокаливания при 973 К в течение 3 ч вместе с оксидом магния, чтобы уменьшить погрешность в случае неполного удаления фтор-ионов. Остальные условия реакции, отделения образцов, экстракции гомополимеров описаны в работах [1, 2].

В таблице приведены условия получения катионных форм и состав модифицированных образцов кремнегеля и белой сажи БС-150. Промышленный кремнеземный наполнитель БС-150 имеет $S_{уд}$ почти в 10 раз большую, чем кремнегель, что дает возможность выяснить влияние, оказываемое таким различием удельной поверхности наполнителей на эффективность полимеризационно-

го модифицирования их и на свойства композиционных материалов с этими наполнителями.

Данные таблицы свидетельствуют о том, что щелочно-кислотная обработка кремнегеля позволяет намного повысить его обменную емкость. Учитывая значения рН, при которых происходило поглощение кремнегелем ионов цинка и хрома, следует признать наиболее вероятным нахождение их на поверхности кремнегеля в виде гидроксокатионов.

Введение ионов цинка и хрома в обменный комплекс кремнегеля обусловило процесс прививки полимера в ходе полимеризации ВА в присутствии цинковой, а МАК — хромовой формы кремнегеля. При достигнутой степени замещения Na^+ на Zn^{2+} и Cr^{3+} величина прививки легко регулируется изменением массовой доли мономера в реакционной среде. Отметим, что масса ПВА, прививаемого к поверхности кремнегеля и БС-150 в одинаковых условиях, различается очень мало.

Было проведено также адсорбционное модифицирование Na^+ -кремнегеля поверхностно-активным веществом — солянокислым октадециламином (ОДА). Выбор его в качестве модификатора обусловлен тем, что углеводородный радикал ОДА по химической природе близок к полиэтилену. Навеску кремнегеля обрабатывали раствором ОДА с последующим высушиванием при 363 К до полного удаления влаги. Для обработки кремнегеля были взяты такие объемы раствора ОДА, чтобы после высушивания массовая доля ОДА составляла 0,5; 1,0; 2,0 и 4,0% от массы кремнегеля и была сопоставима с общей массой полимера, образовавшегося на поверхности кремнегеля в ходе полимеризационного модифицирования. Массовую концентрацию растворов ОДА определяли нефелометрическим методом, для чего предварительно строили калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации ОДА в растворе.

Таким образом, проведенная щелочно-кислотная обработка кремнегеля позволяет затем в простых условиях осуществить полимеризационное модифицирование кремнегеля, что делает перспективным его использование в качестве наполнителя композиционных материалов на основе сополимера этилена с винилацетатом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тутаева Н. Л., Комаров В. С., Белякова М. Д.* Модифицирование цинковых форм некоторых минеральных веществ прививкой полимеров // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук.— 1978.— № 3.— С. 19.
2. *Тутаева Н. Л., Комаров В. С., Белякова М. Д.* Модифицирование поверхности некоторых минеральных веществ прививкой полимеров // Докл. АН БССР.— 1981.— Т. 25, № 1.— С. 45.
3. *Пономарев А. И.* Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород.— М., 1961.— С. 342.
4. *Злобина В. А.* Модификация наполнителей для термопластов.— М., 1977.— 68 с.

УДК 622.765.06

И. Б. Жданович, А. Д. Маркин

ВЛИЯНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА ФЛОТАЦИЮ КАЛИЙНЫХ РУД

Аминоформальдегидные смолы являются эффективными реагентами — модификаторами глинисто-карбонатных минералов и перспективны для использования при флотационном обогащении калийных руд [1]. Одна из особенностей применения этих реагентов-модификаторов заключается в наличии в их составе от 0,2 до 8% непрореагировавшего свободного формальдегида, способного к взаимодействию с реагентом — собирателем хлористого калия (алифатическими аминами). В литературе имеются противоречивые сведения о влиянии формальдегида на процесс флотации. Если, например, в работе [2] рекомендуется использовать формальдегид для повышения содержания КС1 во флотационном концентрате, то в [3] высказывается мнение о его отрицательном действии на флотацию.

Целью нашего исследования явилось изучение влияния формальдегида на флотацию калийной руды Старобинского месторождения и изыскание оптимального режима флотации при определенном содержании его в пульпе.

Адсорбционные исследования показали, что во флотационной пульпе формальдегид заметно сорбируется лишь глинисто-карбонатными минералами. Однако адсорбция A на этих минералах невелика (рис. 1). Поэтому при использовании аминоформальдегидных смол для флотации калийной руды в замкнутом по жидкой фазе