

А.Д.Маркин, канд. техн. наук,
Х.М.Александрович, докт. хим. наук,
И.Б.Жданович, Л.Ф.Жибуль (ИОНХ АН БССР)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ ГУАНИДИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ В СВЯЗИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИХ ПРИ ФЛОТАЦИИ КАЛИЙНЫХ РУД

Гуанидин-формальдегидные смолы (ГФС) являются эффективным реагентом-депрессором глинисто-карбонатных примесей при флотации калийных руд [1]. Их депрессирующее действие, как показали проведенные нами исследования, обусловлено адсорбцией молекул ГФС на поверхности глинисто-карбонатных частиц, в результате чего образуется гидрофильная защитная оболочка, препятствующая адсорбции собирателя на поверхности частиц и прилипанию их к пузырькам воздуха.

Молекулы ГФС содержат в своем составе относительно небольшое число NH и CH_2OH групп, которые взаимодействуют с кислородсодержащими минералами глинисто-карбонатных примесей путем образования водородных связей. Однако маловероятно, что водородные связи молекул ГФС с поверхностью глинисто-карбонатных частиц могут обеспечить прочное закрепление адсорбционного слоя и образование достаточно плотной гидрофильной пленки. Поэтому механизм ее образования при депрессии глинисто-карбонатных примесей гуанидин-формальдегидными смолами при флотации калийных руд представляется недостаточно ясным.

Адсорбция молекул ГФС сопровождается ростом концентрации их на границе раздела твердой и жидкой фаз. Известно [2], что с изменением концентрации растворов многих полимеров вслед-

ствие структурных преобразований значительно изменяются и релогические свойства растворов. Поэтому исследование этих свойств у растворов ГФС может дать определенную информацию о межмолекулярных взаимодействиях в растворах и, следовательно, о механизме образования защитной оболочки, обеспечивающей депрессию глинисто-карбонатных примесей.

Состав и свойства амино-формальдегидных смол зависят от времени конденсации и соотношения реагирующих веществ в процессе конденсации [3]. В связи с этим для исследований были синтезированы ГФС с различным временем конденсации и молярным соотношением гуанидина и формальдегида. Синтез смол проводился при температуре 90°C в круглодонной колбе с мешалкой и обратным холодильником при рН конденсационного раствора 8,0. Вязкость водных растворов ГФС определялась на вискозиметре Оствальда — Пинкевича и реовискометре, по Хепплеру [4].

653324

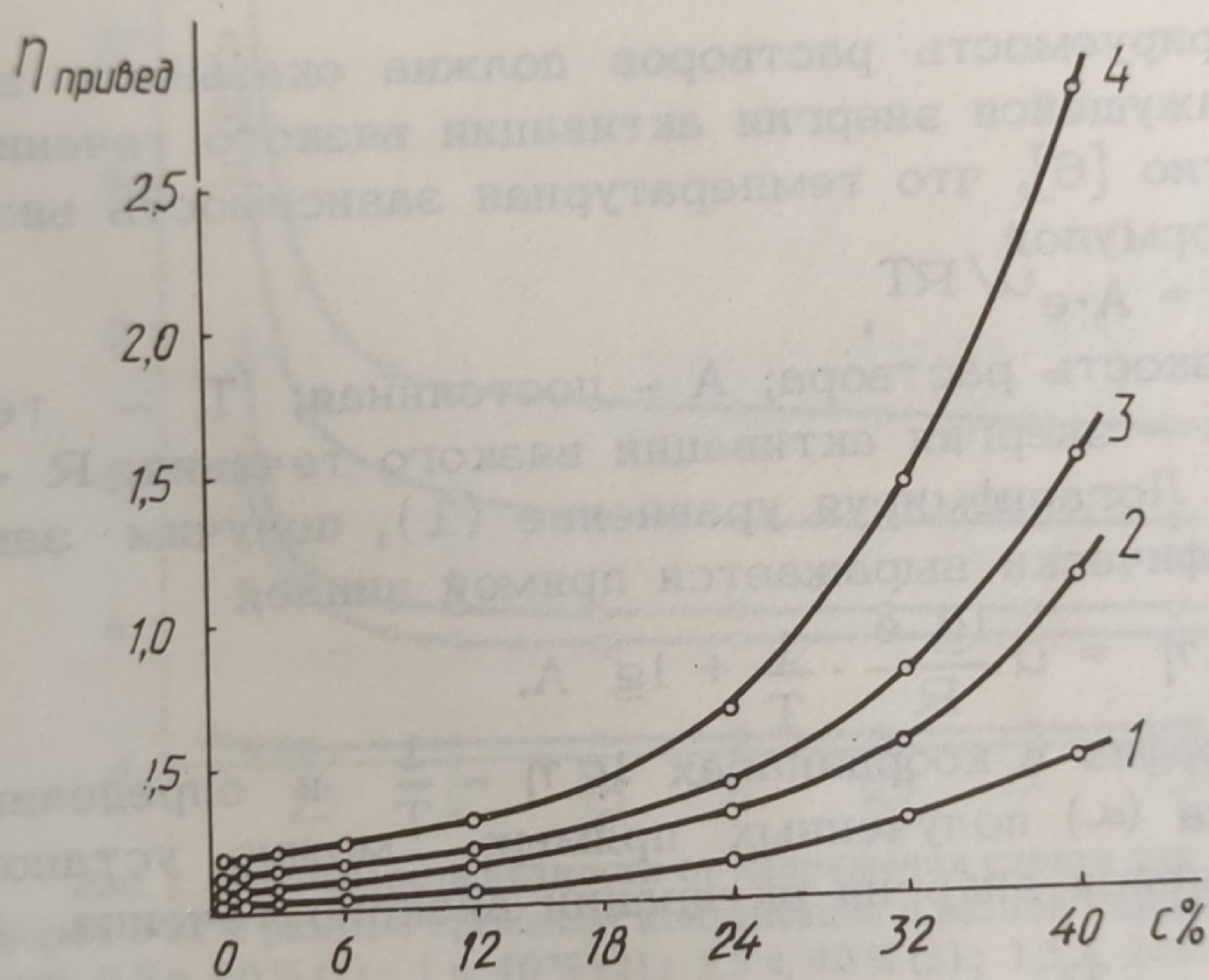


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости растворов от концентрации для ГФС с разным временем конденсации: 0,5 ч (1); 1 (2); 1,5 (3); 2 ч (4).

На рис. 1 представлены зависимости приведенной вязкости водных растворов ГФС с разным временем конденсации от их концентрации. Изменение вязкости с увеличением концентрации смол от 0,75 до 12% прямо пропорционально концентрации, т.е. идентично изменению вязкости неионогенных полимеров [5]. Поэтому экстраполяцией к нулевой концентрации можно получить значение предельного числа вязкости (характеристическую вязкость), которое характеризует объемистость молекулы, и, следовательно, по его значению судить о величине молекулярной массы полимера. Из рис. 1 следует, что значение характеристиче-

ской вязкости с увеличением времени конденсации ГФС возрастает, что свидетельствует об увеличении их молекулярной массы. В области более высоких концентраций наблюдается значительный рост вязкости растворов смол. При этом она возрастает тем сильнее, чем больше время конденсации растворов. Аномально высокие значения приведенной вязкости в области высоких концентраций обусловлены структурированием растворов. В растворах смол с большей молекулярной массой структурообразование начинается при меньшей концентрации.

Исследование влияния температуры на вязкость водных растворов ГФС показало, что для разбавленных растворов с повышением температуры характерно лишь незначительное уменьшение вязкости. Для более концентрированных (выше 24%) растворов при повышении температуры до 50°C снижение вязкости весьма значительно, что обусловлено частичным разрушением структуры.

Структурируемость растворов должна оказывать влияние на величину кажущейся энергии активации вязкого течения растворов. Известно [6], что температурная зависимость вязкости выражается формулой

$$\eta = A \cdot e^{u/RT}, \quad (1)$$

где η - вязкость раствора; A - постоянная; T - температура раствора; u - энергия активации вязкого течения; R - газовая постоянная. Логарифмируя уравнение (1), получим зависимость, которая графически выражается прямой линией

$$\lg \eta = u \frac{\lg e}{R} \cdot \frac{1}{T} + \lg A. \quad (2)$$

Построив график в координатах $\lg \eta - \frac{1}{T}$ и определив тангенс угла наклона (α) полученных прямых, можно установить значения кажущейся энергии активации вязкого течения растворов смол:

$$u = \frac{R}{\lg e} \cdot \operatorname{tg} \alpha = 19,144 \operatorname{tg} \alpha. \quad (3)$$

Табл. 1. Значения кажущейся энергии активации вязкого течения водных растворов ГФС

Время конденсации ГФС, мин	Концентрация раствора, %	Энергия активации, кДж/моль
45	3	15,7
45	24	16,8
45	40	32,9
90	3	19,7
90	24	34,0
90	40	44,6
	18	

В табл. 1 приведены значения кажущейся энергии активации вязкого течения растворов ГФС с неодинаковым временем конденсации и различной концентрацией. Значения энергии активации возрастают с увеличением концентрации и времени конденсации смол. Относительно высокие ее значения для концентрированных растворов обусловлены наличием структуры.

Исследования структурно-реологических свойств растворов ГФС на реовискометре, по Хепплеру, подтвердили образование структуры в концентрированных растворах смол. На рис. 2 представлены зависимости вязкости от напряжения сдвига для 3, 24 и 40% растворов ГФС с разным временем конденсации. Ход кривых свидетельствует о том, что все исследованные растворы, за

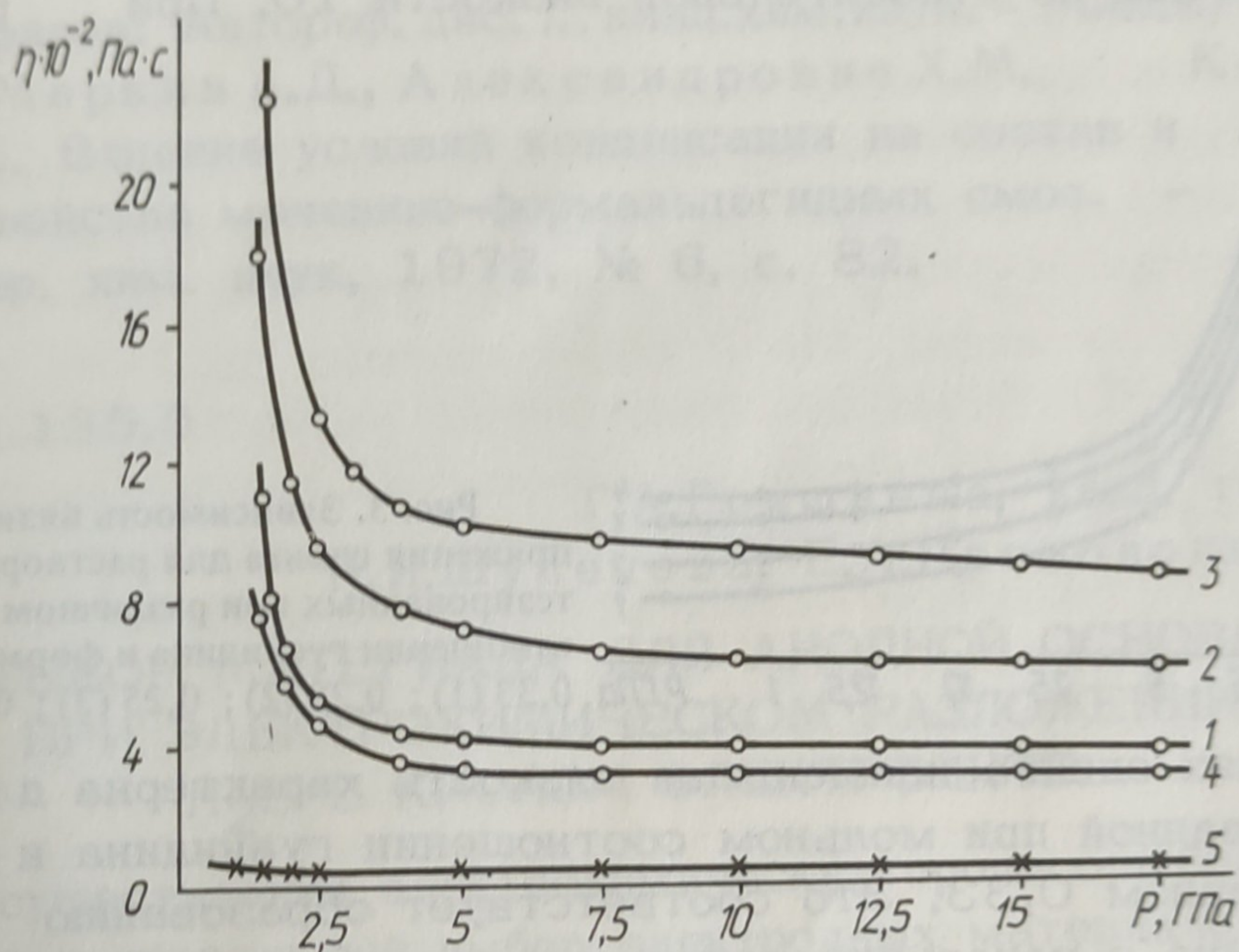


Рис. 2. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для растворов ГФС с разным временем конденсации и разной концентрацией: 0,5 ч, 40% (1); 1 ч, 40% (2); 1,5 ч, 40% (3); 1,5 ч, 24% (4); 1,5 ч, 3% (5).

исключением 3%-ной концентрации, ведут себя как неньютоновские жидкости, т. е. образуют структуры. Зависимость вязкости 3%-ного раствора (кр. 5) от напряжения сдвига аналогична зависимостям, характерным для ньютоновских жидкостей. Это означает, что вязкость не зависит от приложенного напряжения и указывает на отсутствие структуры в разбавленных растворах смол. Для растворов более высокой концентрации с увеличением напряжения сдвига до 12 ГПа характерно резкое уменьшение вязкости. Это вызвано тем, что с ростом напряжения сдвига увеличивается степень разрушения структуры. В области напряжений сдвига более 12 ГПа для всех исследованных концентраций наблюдается линейный характер зависимостей. Это свиде-

тельствует о том, что процессы деформации практически завершены. Сравнение кривых 3 и 4 показывает, что с ростом концентрации ГФС в растворе прочность образовавшейся структуры повышается, так как напряжения сдвига, при которых завершается разрушение структуры растворов, увеличиваются. Аналогичная картина наблюдается с увеличением времени конденсации ГФС.

Состав и свойства амино-формальдегидных смол зависят от соотношения реагирующих веществ при синтезе [7], что оказывает определенное влияние и на структурно-реологические свойства растворов ГФС. На рис. 3 представлены зависимости вязкости от напряжения сдвига для 40%-ных растворов ГФС, синтезированных при различном мольном соотношении гуанидина и формальдегида до относительной вязкости 10. При различных

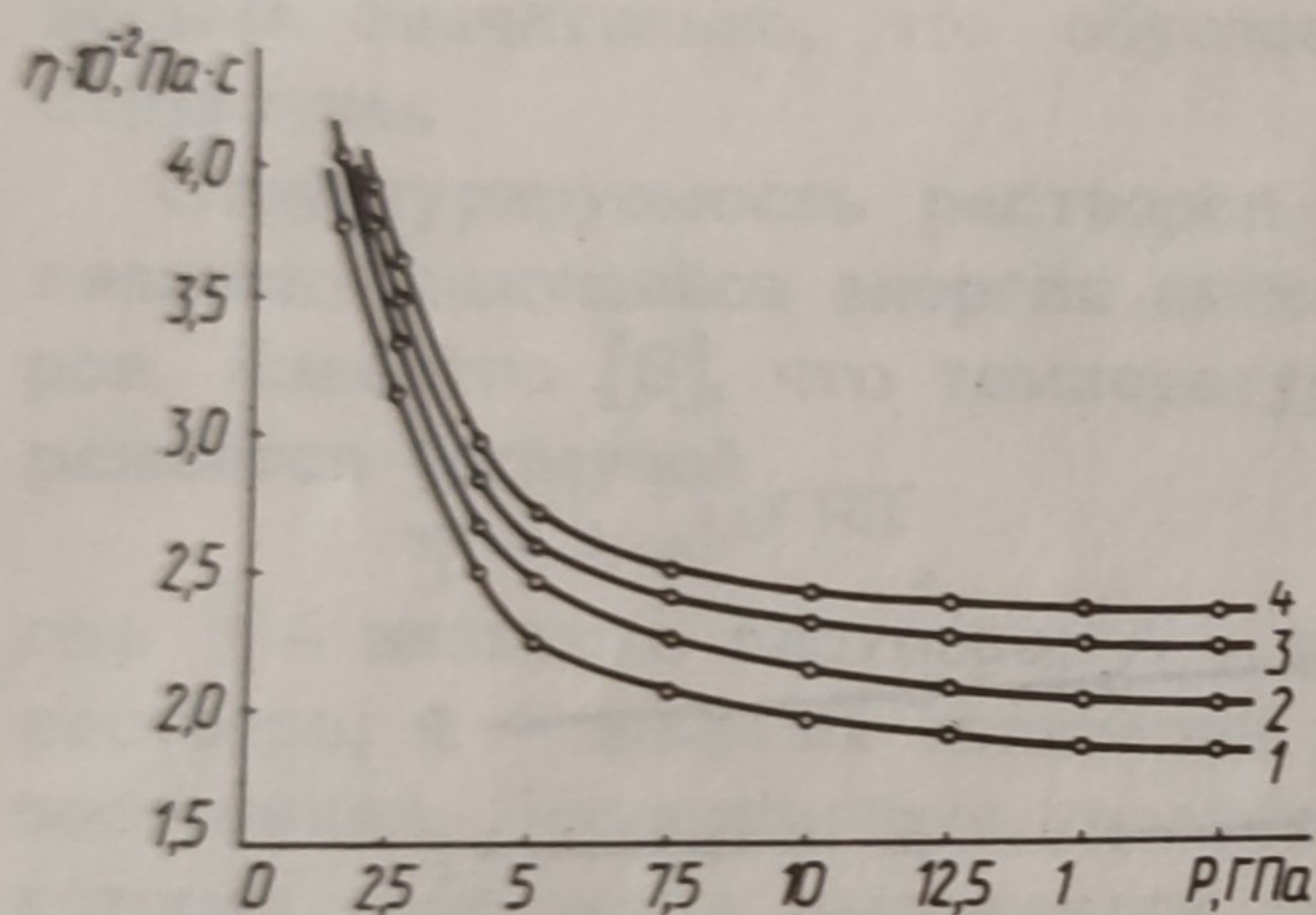


Рис. 3. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для растворов ГФС, синтезированных при различном мольном соотношении гуанидина и формальдегида: 0,33 (1); 0,28 (2); 0,25 (3); 0,40 (4).

напряжениях сдвига наименьшая вязкость характерна для смолы, синтезированной при мольном соотношении гуанидина и формальдегида, равном 0,33. Это соответствует образованию триметиллолгуанидина в начальной стадии конденсации.

Как при увеличении, так и при уменьшении мольного соотношения гуанидина и формальдегида образуются ГФС, вязкость которых при различных напряжениях сдвига выше. По-видимому, при мольном соотношении гуанидина и формальдегида 0,33 образуются молекулы ГФС преимущественно линейного строения, а при больших и меньших соотношениях вероятнее образование молекул разветвленного строения. Данное предположение хорошо согласуется с депрессирующим действием этих смол при флотации калийных руд. Оптимальное депрессирующее действие характерно для смол, синтезированных при мольном соотношении гуанидина и формальдегида, равном 0,33. Смолы, синтезированные при других соотношениях, оказывают существенно меньшее депрессирующее действие, что может быть обусловлено образованием разветвленными молекулами недостаточно плотного адсорбционного слоя.

Л и т е р а т у р а

1. А. с. 642000 (СССР). Депрессор глинисто-карбонатных шламов при флотации калийсодержащих руд / А.Д.Маркин, Х.М.Александрович, И.Б.Жданович. - Оpubл. в Б. И., 1979, № 2.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. - М., 1975. - 323 с.
3. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. - М., 1977. - 368 с.
4. Белкин И.М., Виноградов Г.В. Ротационные приборы: Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов. - М., 1968. - 237 с.
5. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. - М., 1968. - 92 с.
6. Митина Т.Д. Исследование мицеллярного состояния ионогенных ПАВ в водных и солевых растворах в связи с применением их для гидрофобизации солевых минералов: Автореф. дис. ... канд.хим.наук. - Минск, 1978. - 14 с.
7. Маркин А.Д., Александрович Х.М., Колочинская И.Б. Влияние условий конденсации на состав и депрессирующие свойства мочевино-формальдегидных смол. - Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1972, № 6, с. 82.