

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. ВОЮЦКИЙ, Р. М. ПАНИЧ и К. А. КАЛЬЯНОВА

**ОБ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОМ ПОТЕНЦИАЛЕ ЧАСТИЦ
МЕЛАМИНОВОЙ СМОЛЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 25 V 1950)

Исследованию коллоидных и технологических свойств растворов меламина смолы, в настоящее время широко применяющейся для проклеивания специальных видов бумаги, пропитки тканей и тому подобных целей, посвящен ряд работ (1-4). Однако электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) частиц меламина смолы, насколько нам известно, изучался лишь в работе Диксона, Кристофера и Солли (5). К сожалению, эти авторы не исследовали действия на заряд частиц смолы ряда важнейших для практики факторов. Кроме того, они пользовались в своей работе известным способом Абрамсона (6), совершенно непригодным в данном случае, так как меламина смола в зависимости от метода ее приготовления и условий опыта может по разному адсорбироваться на частицах кварца, что может обуславливать на поверхности различную плотность электрического заряда и, следовательно, влиять на ζ -потенциал.

В данной работе мы исследовали действие на ζ -потенциал частиц меламина смолы в водных растворах трех основных факторов: pH, электролитов и старения.

ζ -потенциал определялся с помощью обычного метода электрофореза, с успехом применявшегося нами и в других работах (7, 8).

В качестве боковой жидкости в некоторых опытах мы применяли ацетатные буферы, как это рекомендует Стенберг (2), а в некоторых опытах раствор HCl и NaCl или HCl и NaOH. В случае, когда определение проводилось при высоких значениях pH, брались боратные буферы. Значения электропроводности и pH боковой жидкости держались всегда такими же, как и у растворов смолы. Сила тока не превышала 3—4 ма и обычно равнялась 1 ма. Измерения велись при 20°.

Для опытов использовались всегда заново приготовленные, но выдержанные в течение 18 час. стандартные солянокислые растворы меламина смолы, содержавшие около 10% сухого остатка. Молярное отношение кислоты к смоле составляло 0,66.

Влияние pH. Опыты этой серии проводились таким образом, что стандартный раствор перед определением смешивался с буфером, имевшим нужное значение pH. Концентрация смолы в конечном растворе равнялась 0,2%, что примерно соответствует концентрации, при которой смола применяется в бумажном производстве. Полученные данные в форме кривых представлены на рис. 1.

Как можно видеть, частицы меламина смолы заряжены положительно как в кислой, так и щелочной среде. Однако по мере повышения pH положительный ζ -потенциал падает. Это полностью совпадает с хи-

мическим строением смолы, представляющей собою основание типа пиридина.

С уменьшением ζ -потенциала, как и следовало ожидать, уменьшалась агрегативная устойчивость системы. На это указывало то, что с повышением pH наблюдалось помутнение растворов смолы и даже выпадение рыхлого объемистого осадка.

Понижение ζ -потенциала частиц смолы и одновременное снижение их агрегативной устойчивости при увеличении pH позволяют объяснить,

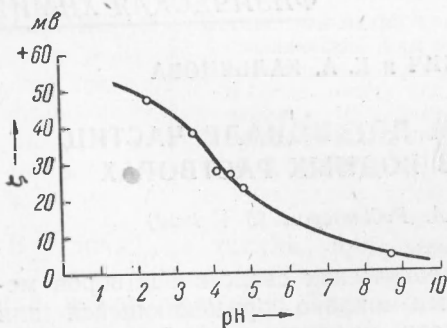


Рис. 1. Влияние pH на электрокинетический потенциал частиц в 0,2% водном растворе меламинаевой смолы

почему обработка волокна смолой ведется в практике в слабокислых средах. В самом деле, если исходить из электрохимических представлений, смола должна была бы лучше всего сорбироваться на отрицательно заряженном волокне в сильно кислых средах, где ее частицы обладают наибольшим положительным ζ -потенциалом. Однако в сильно кислых средах увеличивается дисперсность смолы и вследствие этого снижается ее удержание волокном. Применение смолы в щелочных средах невозможно из-за того, что в этих средах частицы неустойчивы и образуют большие

агрегаты, неравномерно распределяющиеся на волокне. Поэтому полученный эффект в смысле полноты и равномерности распределения смолы на волокне будет наблюдаться в слабокислых средах, где ζ -потенциал частиц еще довольно велик и где частицы уже достаточно неустойчивы.

Влияние электролитов. Для проведения этой серии опытов также применялся стандартный раствор, но разбавлялся он не буфером, а раствором NaCl. Значение pH жидкости приводилось всегда к 4,5 с помощью добавления небольших количеств раствора NaOH. Концентрация смолы в растворе, как и в предыдущих опытах, составляла 0,2%. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Электролиты сильно влияют на ζ -потенциал смолы, снижая его. Это, конечно, должно вести к уменьшению отложения смолы на волокне. Однако, с другой стороны, присутствие электролитов, в результате уменьшения толщины стабилизирующего ионного слоя, ведет к уменьше-

Таблица 1

Влияние электролитов на ζ -потенциал частиц меламинаевой смолы

	pH	ζ -потенциал	Примечания
Раствор смолы без добавления электролита	4,5	+39,5	Мутная жидкость
Раствор смолы, содержащий 0,05 г-экв/л NaCl	4,5	+25,5	Мутная жидкость, наблюдается небольшое расслаивание
Раствор смолы, содержащий 0,1 г/экв/л NaCl	4,4	—	Очень мутная, быстро расслаивающаяся жидкость, ζ -потенциал определить было невозможно

нию дисперсности смолы, что способствует ее сорбции, ухудшая, правда, равномерность отложения. На подобное действие электролитов при обработке меламинаминой смолой волокна указывает Стенберг⁽²⁾. Очевидно, что и в случае введения в систему электролитов можно ожидать наиболее благоприятного эффекта при присутствии в системе некоторого оптимального количества электролита.

Влияние старения. Растворы меламинаминой смолы при стоянии стареют — мутнеют, выделяют осадок и при достаточно высокой концентрации желатинируются. Можно было думать, что при этом происходит уменьшение толщины стабилизирующего ионного слоя и параллельно снижение ζ -потенциала, что позволяет отдельным частицам слипаться и образовывать кинетически неустойчивые агрегаты. В литературе имеется ряд указаний, что старение растворов меламинаминой смолы тем сильнее, чем больше в них концентрация кислоты. Наши опыты по измерению вязкости 0,5% растворов смолы не подтвердили этого. При достаточно большой активной кислотности ($\text{pH} = 2,0\text{--}3,0$) растворы в течение 72 час. не меняли ни своей вязкости, ни своего вида. Вязкость слабокислых растворов ($\text{pH} = 4,0\text{--}6,0$) при стоянии несколько возрастала, что указывает на коллоидизацию таких растворов во времени.

В нейтральной и слабокислой среде ($\text{pH} = 7,5\text{--}7,9$) увеличения вязкости во времени не наблюдалось, несмотря на то, что в растворе образовывалось много осадка. Такое явление мы склонны объяснить тем, что в этом случае толщина стабилизирующего ионного слоя настолько уменьшается, что он не может предохранить систему от коагуляции и образования компактного осадка, не влияющего на вязкость системы.

Таким образом, наши данные расходятся с данными зарубежных исследователей. Однако меньшее старение смолы в кислой среде кажется нам вполне вероятным, так как в такой среде толщина ионного слоя, судя по большому значению ζ -потенциала, должна быть достаточно большой, чтобы препятствовать агрегации частиц.

Что касается до изменения ζ -потенциала смолы во времени, то электрофорез показал, что он, как и следовало ожидать, падает. Так например, в 0,2% растворе меламинаминой смолы с $\text{pH} = 3,7$, ζ -потенциал, равный в начале +38 мв, через 72 часа снижался до +20 мв.

Таким образом, можно сделать вывод, что старение смолы должно действовать на ее способность сорбироваться волокном аналогично введению электролитов. С одной стороны, ζ -потенциал смолы во времени снижается. С другой стороны, при старении уменьшается дисперсность, т. е. понижается устойчивость, что должно привести к большой адсорбируемости смолы при одновременном ухудшении равномерности отложения.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. G. Landes and C. S. Maxwell, Paper Trade Journ., 121, 9 Aug. (1945).
² B. Stenberg, Svensk papperstidning, No. 14 (1946). ³ D. J. Sally, A. F. Blockman, Paper Trade Journ., July (1947). ⁴ J. Bursztyn, British Plastics, 20, 299 (1948). ⁵ J. K. Dixon, G. L. M. Christopher and D. J. Sal-l y, Paper Trade Journ., 127, 49 (1948). ⁶ H. J. Abramson, Electrokinetic Phenomena, Chapt. 3, Chem. Catalog. Comp., 1934. ⁷ С. С. Воюцкий и Г. М. Дзя-дель, Коллоидн. журн., 7, 237 (1941). ⁸ С. С. Воюцкий, В. А. Сметкин, Р. М. Панич и К. А. Кальянова, ДАН, 70, № 6 (1950).