

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. Ф. ЖИГАЧ, П. А. РЕВИНДЕР, член-корреспондент Академии Наук СССР,
и Г. Г. ЭДЕЛЬМАН

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ЗОЛЯХ ЖЕЛАТИНЫ

Исследования нашей лаборатории (1, 2) показывают, что добавки поверхностно-активных веществ могут весьма резко изменять структурообразование (и застудневание) в растворах лиофильных коллоидов. С особенной наглядностью это было показано на углеводородных системах (3). Цель данной работы состояла в том, чтобы установить и выяснить влияние поверхностно-активных веществ в водных системах, в связи с общей проблемой о роли поверхностной активности в лиофильных коллоидах. При исследовании кинетики образования адсорбционного слоя на границе раствор /воздух для ряда гидрофильных коллоидов нами было установлено, что их поверхностная активность (4), т. е. вызываемое ими понижение статического (равновесного) поверхностного натяжения ($\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$), является важной характеристикой не только их поверхностных свойств [вместе с механическими свойствами адсорбционных слоев (5) она определяет пенообразующее, смачивающее, стабилизирующее и диспергирующее действия и др.], но также и объемно-коллоидных свойств этих зелей. В табл. 1 приведены равновесные значения поверхностного натяжения некоторых водных растворов гидрофильных коллоидов, измеренных нами методом наибольшего давления пузырьков (4), при 20° (для чистой воды $\sigma = 72.75$ эрг/см²).

Таблица 1

Коллоид	C, %	Статич. σ , эрг/см ²	$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$	τ (в минутах)	Способность к застудневанию
Агар-агар	—	72.75	0.0	Не зависит от времени	Застудневает
Крахмал	0.1	71.0	1.8	Доли секунды	»
Желатина	1.0	62.0	10.8	20	»
Альбумин	0.1	52.2	20.6	30	Не застудневает
Трагант (растворимый)	0.5	51.4	21.4	20	»
Сапонин	1.5	41.8	31.0	10	»

Из табл. 1, где τ —время образования пузырька, необходимое для образования статического поверхностного натяжения, C —концентрация золя в процентах, отвечающая достижению минимального значения поверхностного натяжения (σ), не изменяющегося практически с дальнейшим увеличением концентрации золя, следует, что именно поверхностно-активные коллоиды (альбумин, растворимая часть траганта, сапонин) не способны к застудневанию в водных растворах, тогда как поверхностно-инактивные (крахмал, агар-агар) или сравнительно мало активные (желатина) застудневают*.

Дальнейшие наши исследования над поверхностной активностью фракций альбумина показали, что поверхностно-активную часть альбумина составляют те фракции, которые не коагулируют при нагревании растворов альбумина до 60° , т. е. более высокодисперсные, низкоагрегированные его фракции.

В случае поверхностно-инактивных коллоидов (крахмал, агар-агар) полярные и неполярные группы распределены очевидно симметрично как в элементарных молекулах (например у полисахаридов), так и в мицеллах, и следовательно все фракции таких коллоидов поверхностно-инактивны. В случае же поверхностно-активных коллоидов (белки, сапонин) картина является более сложной: поверхностно-активными являются элементарные молекулы (например аминокислот), и их активность возрастает с увеличением асимметрии в распределении полярных и неполярных групп.

При некоторой степени агрегирования мицелл поверхностная активность начинает убывать с дальнейшим агрегированием, так как оно ведет к повышению симметрии в распределении полярных и неполярных групп в крупной мицелле. Симметрия может повышаться например за счет связывания полярных групп друг с другом во внутреннее гидрофильное ядро. Таким образом поверхностно-активные коллоиды представляют собой смесь фракций с различной поверхностной активностью. Понятно, что легко застудневают именно поверхностно-инактивные гидрофильные коллоиды, состоящие главным образом из симметрично построенных мицелл, способных к сильной объемной гидратации.

Увеличение концентрации поверхностно-активных фракций в данном золе, связанное с повышением его общей поверхностной активности, должно очевидно затруднять структурообразование. Исследования С. М. Липатова и его сотрудников⁽⁶⁾ над влиянием растворимых фракций желатины на структурообразование в ее золях стоят очевидно в тесной связи с указанным явлением.

Увеличение поверхностной активности коллоида обычно связано с затруднением студнеобразования вследствие уменьшения относительного содержания структурообразующей части (фракции). Но кроме того поверхностно-активные вещества могут и прямо затруднять студнеобразование в водной среде. С целью выяснения подобного явления мы исследовали изменение структурной вязкости 0.75% и 0.5% зелей желатины (Золотая марка) во времени, в присутствии добавок предельных спиртов (нормального ряда). На водных растворах спиртов готовились 0.5% и 0.75% золи желатины нагреванием с навеской желатины до 40° на водяной бане. Измерялась относительная вязкость (по отношению к воде) приготовленных растворов в вискозиметре Уббелоде через 1, 24, 48, 72 и 96 часов после приготовления (хранение и измерения проводились при 20°); рН растворов во всех случаях было достаточно постоянным (6.7—6.8).

Для протекания каждого золя через капилляр проверялась справедливость закона Пуазейля. Относительная вязкость измерялась при раз-

* Весьма небольшая поверхностная активность крахмала обусловлена видимому присутствием в нем поверхностно-активных примесей.

личных давлениях (100, 200, 300, 400 мм водяного столба). Капилляр вискозиметра удовлетворял условию ламинарного течения (в отсутствии структурной вязкости условию Рейнольдса). В каждой серии опытов золь предварительно продавливали через капилляр соответствующее число раз для получения при данном давлении постоянных значений времени истечения золя. Результаты измерений приведены в табл. 2. Они показывают, что поверхностно-активные, молекулярно растворимые добавки к желатине действуют аналогично поверхностно-активным мицеллярным

Таблица 2

Раствор	Время в часах	Относительная вязкость и ее изменения при старении ($P = 200$ мм H_2O при 20°)					Изменение относительной вязкости при возрастании давления P
		1	24	48	72	96	
Золь желатины без добавок 0.50%		1.43	2.98	4.88	6.92	8.66	Структурная вязкость падает с возрастанием P
Золь желатины без добавок 0.75%		1.47	5.55	—	159.4	168.0	
0.5% золь в 0.5-молярном растворе этилового спирта . . .		1.48	1.62	—	1.79	1.70	Не изменяется (отсутствие структурной вязкости)
0.75% золь в 1-молярном растворе этилового спирта . . .		1.62	4.95	—	55.2	91.4	Структурная вязкость падает с возрастанием P
0.5% золь в 0.5-молярном растворе пропилового спирта . .		1.53	—	—	2.22	2.08	Не изменяется (отсутствие структурной вязкости)
0.75% золь в 1-молярном растворе пропилового спирта . .		1.75	2.56	2.66	2.73	3.51	Не изменяется (отсутствие структурной вязкости)
0.5% золь в 0.5-молярном растворе бутилового спирта . . .		1.60	—	1.53	—	1.61	Не изменяется (отсутствие структурной вязкости)
0.75% золь в 1.0-молярном растворе бутилового спирта . . .		1.82	2.05	—	2.26	2.30	Не изменяется (отсутствие структурной вязкости)
0.5% золь в 0.5-молярном растворе мочевины		1.43	—	1.42	—	1.50	Не изменяется (отсутствие структурной вязкости)
0.75% золь в 1.0-молярном растворе мочевины		1.47	1.59	1.70	1.79	1.79	Не изменяется (отсутствие структурной вязкости)

низкоагрегированным фракциям, затрудняя структурообразование. Это действие добавок в ряду спиртов растет с возрастанием поверхностной активности. Для механизма образования структуры в золе—для перехода золя в лиогель при застудневании можно рассматривать две схемы.

1. Застудневание может происходить в результате сильной объемной сольватации—разбухания частиц золя и поверхностной сольватации их—развития сольватных оболочек, обладающих повышенными механическими свойствами. Происходящее при этом сближение частиц, отделенных только сольватными оболочками, превращает систему в квази-твердый студень. Модель застудневания такого рода мы имеем в устойчивых эмульсиях: при увеличении в них объема дисперсной фазы (в лиофильном коллоиде это происходит за счет объемной сольватации) упругость на сдвиг, характеризующая структуру, возникает при переходе в «пенообразное» состояние, т. е. при соприкосновении капелек, отделенных только тонкими пленками.

2. Застудневание может происходить в результате наличия несольватированных участков на поверхности мицелл, по которым идет агрегация частиц, сильно сольватированных (объемно) дисперсионной средой (6).

Таким образом основой застудневания в обеих схемах является сильная объемная сольватация.

При введении в водный раствор гидрофильного коллоида поверхностно-активных веществ (например спиртов) их полярные группы связываются с полярными группами мицелл, оказывая тем самым дегидратирующее действие (7), т. е. уменьшая как поверхностную, так и объемную сольватацию,—происходит гидрофобизация гидрофильных мицелл, и следовательно гелеобразование затрудняется.

Произведенные нами измерения адсорбции спиртов желатиной показывают, что 1 г желатины связывает в пределе 0.018 моля (около 1.6 г) *n*-бутилового спирта (в 0.1% золе).

Интересно отметить сильное влияние мочевины на структурообразование золь желатины, связанное по видимому с химическим действием аминогрупп.

Исследование продолжается.

Отдел физико-химии дисперсных систем
Коллоидо-электрохимического института.
Академия Наук СССР.

Поступило
16 X 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, ИМЕН, серия химич., № 5, 639 (1936); сборник «Современные проблемы коллоидной химии в кожевенной промышленности», 75 (1937).
² P. Chomikowski u. P. Rehlinger, Acta phys.-chim., VIII, № 3, 290 (1938).
³ П. А. Ребиндер и В. Б. Маргаритов, Журнал резиновой промышленности, № 11, 991 (1935); V. Margaritov, Acta phys.-chim., VIII, 3, 271 (1938).
⁴ К. Ф. Жигачи и П. А. Ребиндер, Журнал физич. химии (в печати); К. Ф. Жигач, «Заводская лаборатория», 6, 700 (1937).
⁵ А. А. Трапезников и П. А. Ребиндер, ДАН, XVIII, № 3; № 7 (1938); П. А. Ребиндер и А. А. Трапезников, ДАН, XVIII, № 7 (1938); Н. М. Лубман, Журнал физич. химии, 1, 6 (1930); III, 2—3 (1932).
⁶ С. М. Липатов, Успехи химии, 4 (1935); сборник «Современные проблемы коллоидной химии в кожевенной промышленности», 5 (1937); Коллоидный журнал, III, вып. 8 (1937).
⁷ D. A. Saunders, Biochem. Journ., 1, 31 (1937); Br. Jergensons, Kolloid-Beihefte, 44, 8—12 (1936).