

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Б. МОКИЕВСКИЙ и П. А. РЕБИНДЕР, член-корреспондент Академии Наук СССР

О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОБРАЗОВАНИЕ КОАГЕЛЕЙ МЫЛ*

1. В предыдущих работах нашей лаборатории рассматривалось сильное влияние добавок поверхностно-активных веществ на структурообразование лиофильных коллоидов и концентрированных суспензий и на их механические свойства (1). Настоящая работа имеет целью выяснение механизма действия поверхностно-активных добавок и была проведена с водными коагелями мыл, представляющими собой переход от суспензий к коллоидным системам.

2. Как известно, белый непрозрачный коагель, или «сurd» по терминологии Мак-Бэна (2), образуется переплетением микрокристаллических нитей, тонкая структура которых неразличима под микроскопом [см. также Гартлей (3)].

На основании многочисленных данных, некоторые из которых приведены далее, мы можем рассматривать коагелеобразование как сложный процесс, состоящий из: 1) процесса образования микрокристалликов и 2) процесса их автофлоркуляции. Первый процесс, повидимому, протекает в результате сцепления полярных групп молекул мыла, что ведет при охлаждении водного раствора мыла ниже точки Крафта (3) к образованию микроскопических кристалликов. Поверхность этих кристалликов сильно гидрофобизирована вследствие ориентации углеводородных цепей молекул наружу. Довольно высокая гидрофобность слоев волокон коагеля лаурата натрия наблюдалась нами по методу избирательного смачивания (4) на кристаллических сростках мыл, выращенных нами путем медленной собирательной рекристаллизации коагеля при 30—20° в течение нескольких месяцев. При этом капля воды на поверхности геля в толуоле давала краевой угол $\Theta_{12} = 125^\circ$. При образовании коагеля из раствора поверхность микрокристалликов мыла частично стабилизирована адсорбированными молекулами и ионами истинно растворенной фракции мыла. Первичные кристаллики вследствие своей углеводородной поверхности обладают большой адсорбционной способностью и сильно флокулируют в водной среде. Флокуляция, видимо, и обуславливает механические свойства (прочность) коагеля—его структуру. Присутствие поверхностно-активных веществ—стабилизаторов—должно резко уменьшать способность кристалликов к флокуляции и понижать механическую прочность образующегося коагеля.

* Такие коагели можно рассматривать как продукт флокуляции микрокристалликов мыла, сцепляющихся в водной среде углеводородными участками своей поверхности.

3. Прочность коагеля на срез (P) измерялась нами с помощью несколько видоизмененной методики М. П. Воларовича и Д. М. Толстого⁽⁵⁾: вырыванием из столбика коагеля вплавленного коаксиального цилиндра с острой винтовой нарезкой (для придания шероховатости боковой поверхности S см²), при постепенном увеличении вырывающего усилия до максимального значения (F г): $P = \frac{F}{S}$ (г·см²).

Механическая прочность коагеля, а в некоторых случаях и температура гелеобразования при охлаждении раствора с постоянной скоростью измерялись нами в зависимости от концентрации поверхностно-активного вещества, выраженной числом молекул его n , приходящимся на одну молекулу мыла. Исследованию подвергались коагели, получавшиеся при охлаждении водных растворов с содержанием 5% и 15% мыла—стеарата и лаурата натрия.

Таблица 1

Влияние гомологов ряда предельных спиртов $C_nH_{2n+1}OH$ на механическую прочность на срез (P г/см²) 5%-ного коагеля стеарата натрия

Бутиловый спирт C_4H_9OH						Гептиловый спирт $C_7H_{15}OH$					
n	0.00	0.21	0.43	0.65	0.88	1.09	n_1	0.00	0.18	0.36	0.53
P	222	260	260	231	193	178	P_1	70	79	46	19
$t=10^\circ C$						$t=25^\circ C$					
Гексилловый спирт $C_6H_{13}OH$						Октиловый спирт $C_8H_{17}OH$					
n_1	0.00	0.20	0.40	0.60	—	—	n_1	0.00	0.08	0.16	0.32
P_1	70	70	72	28	—	—	P_1	70	58	42	28
$t=25^\circ C$						$t=25^\circ C$					
n	0.00	0.17	0.34	0.50	0.67	0.83	n	0.00	0.06	0.13	0.26
P	222	255	221	153	102	85	P	222	184	119	95
$t=10^\circ C$						$t=10^\circ C$					

Таблица 2

Влияние различных поверхностно-активных веществ на механическую прочность на срез (P г/см²) 15%-ных коагелей стеарата и лаурата натрия

Na Stear. + C_4H_9OH					Na Stear. + $C_6H_5NH_2$					
n	0.00	0.18	0.36	0.52	n_1	0.00	0.06	0.20	0.37	0.53
P	1551	1240	974	754	P_1	585	640	450	82	90
$t=10^\circ C$					$t=25^\circ C$					
Na Stear. + $C_8H_{17}OH$					Na Stear. + C_6H_5OH					
n	0.00	0.05	0.10	0.21	n_1	0.00	0.07	0.25	0.40	—
P	1551	1191	884	656	P_1	585	588	480	52	—
$t=10^\circ C$					$t=25^\circ C$					
Na Laur. + $C_8H_{17}OH$										
n	0.00	—	0.10	0.15						
P	2564	—	908	86						

Общий характер полученной зависимости виден из табл. 1 и 2 и фигуры. Начальные добавки поверхностно-активного вещества вызывают некоторое повышение P (n), которое затем сменяется при возрастании n резким падением P , идущим часто до полного разжижения системы. Такое разжижение обнаруживается и при смачивании гидрофобной поверхности коагеля каплей водного раствора, например, октилового спирта. Естественным пределом исследования влияния добавки обычно является начинающееся расслоение системы, связанное с превращением коагеля в прозрачный студень.

Установленный вид зависимости $P = f(n)$ носит общий характер и наблюдался нами с самыми разнообразными поверхностно-активными веществами (фенол, анилин, гомологи ряда предельных спиртов—в водной среде, высшие жирные кислоты при образовании коагелей металлических мыл в неполярной среде—вазелиновом масле или тетрахлолметане и т. д.). Вопреки существующему представлению⁽⁶⁾ нами установлено, что и сами мыла—различные гомологи, действуют друг на друга в смеси

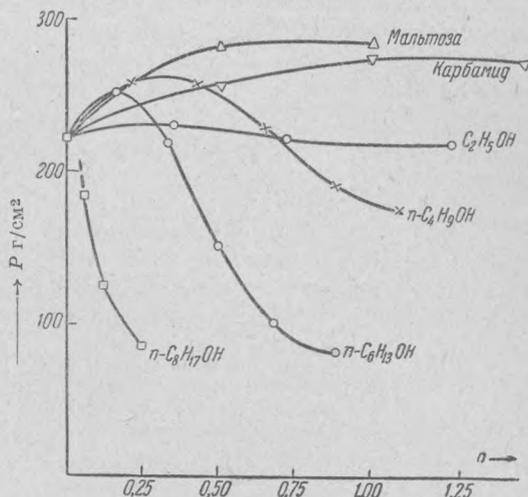
вполне подобно типичным поверхностно-активным добавкам (табл. 3). Принималось, что в смеси двух мыл характер гелеобразования определяется худшим гелеобразователем; в действительности же небольшие добавки более поверхностно-активного стеарата натрия резко снижают прочность коагеля лаурата натрия и затрудняют его образование, хотя стеарат и является лучшим гелеобразователем, чем лаурат.

4. Понижение механической прочности структуры коагеля, т. е. нарушение жесткой связи между отдельными элементами, образующейся при флокуляции, в известной степени аналогично, с одной стороны, эффектам адсорбционного понижения прочности (твердости) трещиноватых твердых тел, установленным в нашей лаборатории (7), с другой стороны, связано с явлениями пептизации гелей (студней) (8). Все эти явления носят типично адсорбционный характер и связаны с ослаблением взаимодействия тех участков поверхности структурных элементов, которые покрыты ориентированным адсорбционным слоем молекул добавки, или с повышением сольватированности этих участков дисперсионной средой. Максимальное понижение прочности коагеля лежит в области концентраций добавок $n = 0.1 - 0.7$. Эта величина несколько падает с возрастанием концентрации мыла, образующего коагель.

Начальное повышение механической прочности коагеля при введении весьма небольших добавок поверхностно-активного вещества связано, по видимому, с дегидратацией, вызываемой им на микроповерхности кристалликов мыла, стабилизированных адсорбцией растворимой фракции мыла. Это подтверждается тем, что явления начального повышения и максимума механической прочности на кривых $P = f(n)$, наблюдаемые при добавках спиртов к 5%-ным коагелям, исчезают при 15%-ных коагелях мыл, так как в последнем случае большая часть микроповерхности углеводородных цепей остается незащищенной. Интересно, что для высших спиртов область повышения механической прочности соответствует при 5%-ном коагеле растворимостям этих спиртов в объеме воды, входящем в систему.

Проведенные в связи с этими вопросами измерения адсорбции (по интерферометрическому методу) спиртов из водного раствора на поверхности парафина и пальмитиновой кислоты, приготовленных по Талмуду (9), показали нам, что адсорбция спиртов имеет место, хотя и в значительно меньшей степени, не только на углеводородных участках поверхности, но и на участках, занятых полярными группами.

Адсорбционный характер действия поверхностно-активных добавок подтверждается также и тем, что в соответствии с правилом Траубе их действие возрастает при удлинении углеводородной цепи в гомологическом ряду спиртов (табл. 1). При той же концентрации n данное поверхностно-активное вещество оказывает более сильное влияние на коагель лаурата натрия по сравнению со стеаратом, имеющим относительно большую углеводородную поверхность (C_{17} против C_{11}) на одну молекулу мыла.



Поверхностно-активные добавки, введенные до структурообразования, могут сильно влиять и на первую стадию образования коагеля, на число образующихся зародышей кристаллизации и на рост (размеры) микрокристалликов. Замедление кристаллообразования выражается в понижении температуры образования геля (табл. 3) под влиянием поверхностно-активных добавок.

Таблица 3

Прочность на срез смешанных коагелей—лаурат+стеаратнатрия							
Na Laur.	100	99	95	90	75	25	0
Na Stear.	0	1	5	10	25	75	100
<i>P</i>	3200	3250	1600	900	490	750	900
<i>t</i> ^o гелеобразования	24.3	20.0	15.4	11.25	7.5	38.0	44.1°C

Надо отметить, что исследованное понижение прочности на срез коагелей под влиянием поверхностно-активных добавок, повидимому, не может быть объяснено повышением растворимости мыла, что доказывается прямыми определениями состава межкристаллической жидкости, отжатой от коагеля.

Таким образом приведенные факты находятся в согласии с указанными выше предположениями о механизме образования коагелей мыл. Полученные результаты могут иметь и практическое значение, указывая на возможность значительного понижения механической прочности твердых промышленных мыл и изменение их моющих свойств в растворах под влиянием поверхностно-активных веществ (отдушки и окраски), вводимых в мыло в процессе его технологической обработки.

Лаборатория физико-химии дисперсных систем
Коллоидо-электрохимического института
Академия Наук СССР

Поступило
3 XI 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 639 (1936); V. Margaritoу, Acta phys.-chim. URSS, 9, 917 (1938); К. Ф. Жигач, П. А. Ребиндер и Г. Г. Эдельман, ДАН, XXI, 396 (1938). ² J. W. McBain a. Vold, Journ. Am. Chem. Soc., 60, 1866 (1938); M. E. Laing a. McBain, Journ. Chem. Soc., L., 117, 1506 (1920). ³ G. S. Hartley, Aqueous Solutions of Paraffin-chain salts, в серии Actualités scientifiques et industrielles, № 387, Paris (1936) (см. о точке Krafft'a и структурах). ⁴ П. А. Ребиндер при участии М. Е. Липец, М. М. Римской и А. Б. Таубмана, Физико-химия флотационных процессов (1933); П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 707 (1936). ⁵ М. П. Воларович и др. в книге «Физико-химия моющего действия», 147, Л. (1935); Д. М. Толстой, ЖФХ, 5, вып. 5, 548 (1934); Минер. сырье, 10, № 5, 20 (1935); M. P. Wolagowitsch, Koll. ZS., 71, 22 (1935). ⁶ М. Фишер, Мыла и белки (1932); Э. Ледерер, Коллоидная химия мыл, т. I (1934); т. II (1936). ⁷ П. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем, Изв. АН СССР, сер. физ., № 4—5, 531 (1937); П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 700 (1936). ⁸ С. М. Липатов, Колл. журн., 5, вып. 7 (1939); А. И. Рабинерсон, Проблемы колл. химии (1937). ⁹ П. В. Афанасьев, Б. А. Талмуд и Д. Л. Талмуд, ЖФХ, 8, 883 (1936); Б. А. Талмуд, и Д. Л. Талмуд, ЖФХ, 12, 345 (1938). ¹⁰ П. А. Ребиндер и др., Физико-химия моющего действия (1935).