

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. М. НАТАНСОН

О МЕХАНИЗМЕ ЗАЩИТЫ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ ПОСРЕДСТВОМ ВЫСКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 11 VII 1950)

При рассмотрении вопросов защиты лиофобных золей высокомолекулярными соединениями обычно исходят из представлений об образовании адсорбционного слоя частиц лиофильных золей на поверхности частиц лиофобных. Считают, что благодаря такому механизму лиофобный золь в основном приобретает стабильность и другие свойства соответствующего защитного коллоида. Однако, если принять во внимание современные экспериментальные и теоретические данные по вопросу о структуре макромолекул и растворов высокомолекулярных соединений (желатины, различных белковых веществ, эфиров целлюлозы, каучука и др.), то такой механизм защиты недостаточно полно отражает процесс, который имеет место при добавлении указанных соединений к лиофобному золю. Это следует также и из простого сопоставления размеров частиц лиофобных и макромолекул защитных золей, которые по длине превосходят во много раз линейные размеры обычных колloidных частиц лиофобных золей.

Мы предполагаем, что при рассмотрении механизма защиты лиофобных золей посредством лиофильных защитных коллоидов высокомолекулярных соединений необходимо исходить из основных представлений о структурно-механических факторах стабилизации дисперсных систем и образования структурных сеток типа коагуляционных структур, развитых П. А. Ребиндером и его сотрудниками⁽¹⁾.

Способность к образованию коагуляционной структуры у лиофильного защитного золя или появление такой структуры при смешении с лиофобным золем, прочность этой структуры и способность к быстрому восстановлению в случае ее разрушения являются решающими и основными факторами, обусловливающими агрегативную устойчивость лиофобного золя.

Однако необходимо учесть, что вследствие высокой дисперсности лиофобных колloidных частиц их расположение относительно макромолекул лиофильного защитного коллоида иное, чем в грубодисперсных системах.

Исходя из представления об адсорбционном взаимодействии между частицами лиофильного и лиофобного золя, мы полагаем, что на поверхности частиц последнего адсорбируются лишь отдельные звенья макромолекул лиофильного защитного золя. Эти же макромолекулы могут быть одновременно связаны и с целым рядом других лиофобных колloidных частиц, обусловливая тем самым образование в системе цепеобразных агрегатов лиофобных колloidных частиц.

В результате указанного взаимодействия в таких системах часто возникает во всем объеме или в отдельных частях коагуляционная структура, в которой частицы лиофобного золя располагаются группами по нескольку штук, образуя цепочки различной формы и длины. Во многих местах такой системы лиофобные коллоидные частицы играют также роль узловых пунктов, связывающих звенья различных или одних и тех же макромолекул лиофильного защитного коллоида. В таких коагуляционных системах лиофобные коллоидные частицы находятся в своего рода „паутине“ нитевидных макромолекул лиофильного золя. Существенное значение в механизме защиты имеет также характер взаимодействия между частицами лиофобного и лиофильного защитного золей. Защита является наиболее эффективной в случае необратимой адсорбции, обусловленной химическим взаимодействием между поверхностью лиофобной частицы и отдельными звеньями макромолекул лиофильного защитного золя.

В большинстве случаев практического применения явления защиты для стабилизации лиофобных золей, в особенности золей металлов, когда последние должны быть получены в более или менее концентрированном виде, защитное действие высокомолекулярного соединения наступает лишь при определенной его концентрации в лиофобном золе. Эта концентрация обычно соответствует тем значениям, при которых в системе начинает возникать в отдельных местах или во всем объеме коагуляционная структура. При этих и более высоких концентрациях защитного коллоида изменение концентрации дисперсной фазы лиофобного золя в сторону увеличения или уменьшения не оказывает существенного влияния на процесс защиты.

Изложенные соображения по вопросу о механизме защиты лиофобных золей высокомолекулярными соединениями в некоторых случаях можно проверить экспериментально посредством ультрамикроскопических и электронно-микроскопических исследований.

В данной работе такие исследования проведены над органозолями вольфрама в толуоле, защищенными различными количествами натурального каучука и этилцеллюлозы. Органозоли вольфрама получены по разработанному в нашей лаборатории флотационному методу⁽²⁾.

Ультрамикроскопические наблюдения показали, что в присутствии каучука или этилцеллюлозы характер движения коллоидных частиц вольфрама резко отличается от обычного хаотического движения частиц, которое имеет место в гидроглицерозолях вольфрама такой же вязкости, но при отсутствии защитного коллоида.

Передвижение частиц в поле зрения ультрамикроскопа происходило преимущественно группами от 3 до 6—7 частиц. Впечатление такое, как будто частицы в каждой группе связаны между собой невидимыми в ультрамикроскопе нитями, образуя цепеобразные агрегаты. Наличие таких агрегатов, обнаруживаемых при наблюдении в ультрамикроскопе ряда защищенных золей металлов, некоторым образом подтверждает нашу точку зрения на механизм защиты. Это указывает на возможность связывания коллоидных металлических частиц в цепеобразные агрегаты посредством макромолекул высокомолекулярных соединений.

Электронно-микроскопические исследования пленок дисперсных фаз золей металлов, защищенных высокомолекулярными соединениями, могут дать наиболее достоверный материал, на основании которого можно судить о величине и взаимном расположении частиц металлов и макромолекул защитных коллоидов в таких системах.

В настоящей работе мы приводим некоторые данные электронно-микроскопических исследований пленок дисперсных фаз органозолей вольфрама, защищенных каучуком и этилцеллюлозой. Соотношение

вольфрама к каучуку в исследованных золях было от 6:1 до 40:1, а вольфрама к этилцеллюзой от 4:1 до 40:1.

В случаях защиты органозолей вольфрама в толуоле каучуком или этилцеллюзой металлические коллоидные частицы располагаются группами в виде цепочек различной формы и длины (см. рис. 1). В отсутствие защитных коллоидов или при весьма незначительном их содержании коллоидные частицы вольфрама, как правило, располагаются хаотически, образуя крупные агрегаты (см. рис. 2), состоящие из многих частиц.

Распределение частиц золей вольфрама в виде цепочек, которое происходит в случае присутствия защитных коллоидов, подтверждает наше предположение об одновременной связи макромолекул защитных коллоидов с поверхностью нескольких лиофобных коллоидных частиц. При этом сами макромолекулы защитного коллоида, вследствие весьма малой контрастности, на снимках не обнаруживаются.

Этот процесс по сути своей аналогичен процессу фиксации посредством коллоидных металлов или напыления металлов, который применяется в электронно-микроскопической практике в случае необходимости обнаружения малоконтрастных объектов.

В связи с этим мы имеем некоторое основание считать, что расположение частиц вольфрама на приведенных снимках дает нам представление о длине и форме макромолекул защитных коллоидов, которые применены для защиты этих золей и которые при обычных условиях на снимках не обнаруживаются.

При концентрации защитного коллоида, соответствующей началу образования внутренней структуры, металлические коллоидные частицы не только располагаются в виде цепочек, но также благоприятствуют появлению и упрочнению коагуляционной структуры всей системы. В данном случае металлические частицы играют своего рода роль активного наполнителя. В особенности это имеет место в случае защиты золей металлов каучуком.

В соответствии с изложенными представлениями расположение металлических коллоидных частиц в углеводородных средах в присутствии защитных коллоидов (каучука) можно представить в виде схемы, напоминающей структуру вулканизированного каучука (см. (3)).

Многие факты, установленные в результате экспериментального исследования защиты другими авторами, полностью объяснимы с точки зрения изложенных представлений о механизме этого явления.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность А. В. Думанскому за ценные советы и интерес к данной работе.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук УССР

Поступило
19 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, ОМЕН, сер. хим., 5, 639 (1936); П. А. Ребиндер, Г. А. Абис. Я. Вейлер, ДАН, 31, 144 (1941); Я. Б. Арон и П. А. Ребиндер, ДАН, 52, 235 (1946). ² Э. М. Натансон, ДАН, 64, 831 (1949); Колл. журн., 11, 336 (1949). ³ Е. А. Hauser, Journ. of Phys. and Coll. Chem., 53, 283 (1949).