

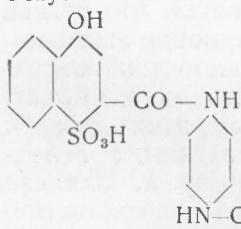
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН, С. М. ЛЕВИ и В. С. КОЛЬЦОВ

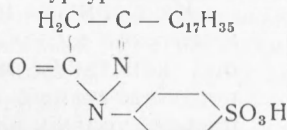
**О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (ЦВЕТНЫХ КОМПОНЕНТ) НА УДЕЛЬНУЮ ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ЖЕЛАТИНЫ И ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ**

При добавлении к растворам желатины или к фотографическим эмульсиям поверхностно-активных веществ — цветных компонент — эти растворы резко увеличивают свою вязкость, в ряде случаев в число раз, превышающее  $10^3$ . Исследованные в данной работе цветные компоненты, применяемые для производства цветных многослойных пленок, имеют следующие формулы (1):

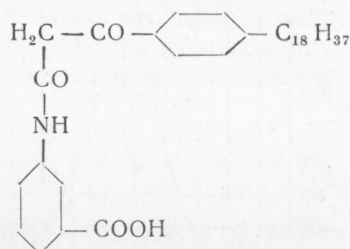
Голубая компонента



Пурпурная компонента



Желтая компонента



Действие цветных компонент на вязкость представлено графически на рис. 1, на котором по оси абсцисс отложены объемные концентрации компоненты в растворе в  $\text{см}^3/\text{см}^3$ , по оси ординат — вязкость. Каждая кривая соответствует определенной весовой концентрации желатины в растворе (после введения компоненты) при температуре опыта  $35^\circ$ .

Для теоретического истолкования исследованного явления резкого изменения вязкости растворов желатины под влиянием добавок цветных компонент рассмотрим теорию вязкости коллоидных растворов. Первым шагом в этом направлении явилась формула Эйнштейна вязкости жидкости, содержащей взвешенные твердые частицы сферической формы:

$$\eta = \eta_0(1 + k\varphi), \quad (1)$$

где  $\eta_0$  — вязкость жидкости до введения в нее частиц,  $\eta$  — после;  $\varphi$  — отношение суммарного объема частиц к объему всей среды;  $k$  — численный коэффициент, по Эйнштейну равный 2,5.

Для частиц иной, не сферической формы из общих соображений вытекает приложимость формулы, отличающейся от (1) только иным численным значением коэффициента  $k$ , величина которого зависит от формы частиц. Для случая, когда частицы имеют форму вытянутых эллипсоидов вращения,  $k$  равно:

$$k = \frac{f^2}{15(\ln(2f) - 1/2)} + \frac{f^2}{5(\ln(2f) - 1/2)} - \frac{14}{15}, \quad (2)$$

где  $f$  — отношение длинной оси эллипсоида к короткой, характеризующее его вытянутость. Формула (2) выведена Симха (2) в предположении отсутствия ориентации осей частиц в потоке.

Формула (1) верна при условии малости  $\varphi$ , т. е. когда  $\varphi \ll 1$ . Поэтому мы можем рассматривать ее как дифференциальную и применять к случаю, когда исходный «растворитель» уже содержит взвешенные частицы с объемной концентрацией  $\varphi$ , с целью подсчитать увеличение вязкости, происходящее вследствие прироста  $\varphi$  на величину  $d\varphi$ . Мы можем написать:

$$d\eta = \eta_0 k d\varphi, \quad (3)$$

или, интегрируя,

$$\eta = \eta_0 e^{k\varphi}. \quad (4)$$

Формула (4), как известно, хорошо приложима к растворам желатины. Это показывает, что в отношении влияния на вязкость растворенная желатина ведет себя подобно взвеси частиц определенной формы (не обязательно сферической).

Из формулы (4) следует, что резкие изменения вязкости растворов желатины под действием малых добавок поверхностно-активных веществ могут объясняться только влиянием этих добавок на форму «частиц»\* желатины, а вследствие этого и на величину  $k$ . Влияние же исследованных нами поверхностно-активных веществ (цветных компонент) на вязкость дисперсионной среды  $\eta_0$  по своей относительной малости способно объяснить только ничтожную часть наблюдаемого изменения вязкости.

Малость объемных концентраций цветных компонент, способных вызывать значительное изменение величины  $k$ , указывает, во-первых, на то, что механизм их действия носит адсорбционный характер; во-вторых, на то, что в результате «адсорбции» или, вернее, связывания цветных компонент частицами форма последних значительно меняется, делаясь более «вытянутой». Это обстоятельство ясно показывает, что частицы желатины ничего общего не имеют с мицеллами зольей, имеющими жесткую неизменную форму, а представляют собой полимерные цепи, форма которых может меняться (развертываться) в результате

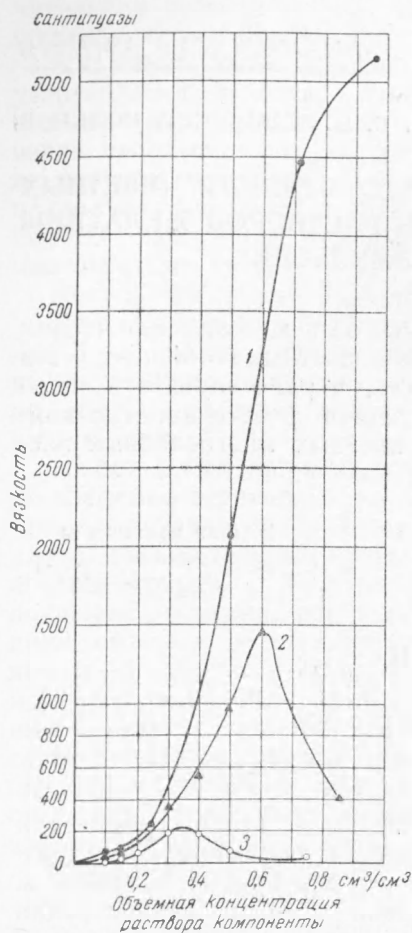


Рис. 1. Голубая компонента 2. 1—6% раствор желатины, 2—5%, 3—4%

\* Рассматриваемая здесь теоретическая трактовка вязкости растворов желатины основана на представлении о пространственных затруднениях вязкого течения жидкости, происходящих от наличия в ней инородных частиц и зависящих от их объемной концентрации и формы. По характеру лежащих в ее основе физических представлений эта трактовка независима от того, рассматриваем мы частицы как мицеллы, или макромолекулы, или полимерные образования (цепи). Конечно, учет деформируемости цепей в последнем случае может сказаться на величине вязкости, но характер трактовки и вид уравнения (4) от этого не изменится.

«адсорбции». Непрерывное изменение формы цепей вследствие внутримолекулярного теплового движения мы здесь рассматривать не

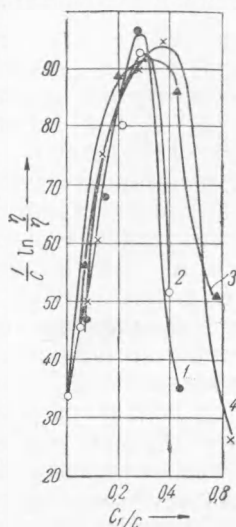


Рис. 2. Голубая компонента. 1—10% раствор желатины, 2—8%, 3—6%, 4—4%

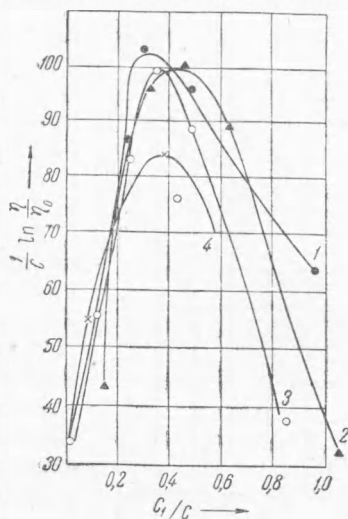


Рис. 3. Пурпурная компонента. 1—4% раствор желатины, 2—6%, 3—8%, 4—10%

будем, так как этот фактор приводит только к тому, что вместо определенной формы, одинаковой для всех частиц, мы должны говорить о некоторой средней форме и о среднем значении параметра вытянутости  $f$  и коэффициента  $k$ .

Таким образом, мы должны положить;

$$k = f(\Gamma), \quad (5)$$

где  $\Gamma$  — количественная мера «адсорбции»,  $f(\Gamma)$  — некоторая функция от  $\Gamma$ . Так как в нашем случае — раствора желатины — величина адсорбирующей поверхности неизвестна и даже само понятие поверхности раздела частица желатины — дисперсионная среда является скорее условным, то мы под  $\Gamma$  будем разумеать «адсорбцию» (правильнее сорбцию) цветного компонента в граммах на 1 г желатины.

Так как цветная компонента является соединением с высокой поверхностной активностью, то при малых значениях концентрации желатины  $C$  в  $\text{см}^3$  раствора можно считать, что практически вся компонента сорбируется и количеством ее, остающимся в объеме, можно пренебречь. По этой причине вместо (5) можно написать:

$$k = f\left(\frac{C_1}{C}\right), \quad (5a)$$

откуда получается следующий закон вязкости:

$$\eta = \eta_0 e^{f(C_1/C)C}. \quad (6)$$

Для проверки правильности наших рассуждений было использовано уравнение (6), переписанное в виде:

$$\frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} = f\left(\frac{C_1}{C}\right). \quad (6a)$$

Имея величины вязкости, приведенные на рис. 1 для различных значений концентрации как желатины  $C$ , так и цветной компоненты  $C_1$ ,

выражаем функциональную зависимость (6а) графически. С этой целью откладываем по оси абсцисс отношение  $C_1/C$ , а по оси ординат  $\frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0}$ . При правильности наших представлений, в результате должна получиться единая кривая для любых, не слишком малых значений концентрации желатины  $C$  и не слишком больших значений концентрации цветной компоненты  $C_1$ . На рис. 2, 3 и 4 приведены экспериментальные результаты, которые подтверждают справедливость предложенной теории в указанных границах. Используя полученные результаты, представленные графически на рис. 3, из уравнения (4) или (6а), получим  $k_0 = 35$  и  $k_{\text{макс}} = 110$ , где  $k_0$  относится к форме цепей желатины в отсутствие компоненты,  $k_{\text{макс}}$  — максимальное значение  $k$  в присутствии компоненты. Отсюда, пользуясь уравнением Симха<sup>(2)</sup>, получим  $f_0 = 19$  и  $f_{\text{макс}} = 38$  с аналогичным смыслом индексов. Такие же результаты получаются и для других компонент. Эти данные позволяют сделать вывод, что желатина в растворе имеет форму вытянутых цепочек, которые способны вытягиваться в результате связывания цветной компонентой примерно в два раза.

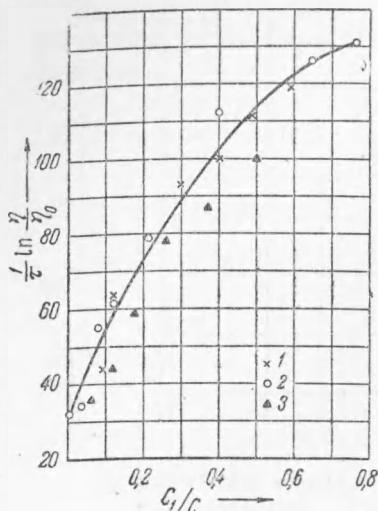


Рис. 4. Голубая компонента. 1 — 6% раствор желатины, 2 — 5%, 3 — 4%

Наше исходное положение об изменении формы цепей желатины в сторону удлинения при связывании цветной компоненты подтверждается появлением у этих растворов предельного напряжения сдвига, связанного с возникновением структуры. Возникновение этой структуры облегчается тем в большей степени, чем более вытянутую форму приобретают цепи желатины при сорбции цветной компоненты. Прочность этой структуры характеризуется предельным напряжением сдвига растворов, значения которого приводятся в табл. 1 в дин/см<sup>2</sup>.

За помощь в выполнении экспериментальной части работы приносим благодарность сотрудникам НИКФИ С. Н. Кочневой и И. А. Рудицкой.

Таблица 1

Концентрация цветной компоненты в %	4% раствор желатины				5% раствор желатины	
	Компонента					
	голубая	пурпурная	голубая 2	желтая	голубая	желтая
0	0	0	0	0	0	0
5	0,4	1,0	0,5	—	0	1,7
10	1,5	1,25	1,4	3,4	1,1	—
15	—	—	1,5	—	—	3,4
20	1,7	1,4	2,1	5,1	2,3	—
50	—	3,9	2,5	10,4	3,5	4,2
75	6,7	—	4,5	—	11,3	8,0
94	—	4,2	—	12,1	—	11,4

Всесоюзный научно-исследовательский  
кинофотоинститут

Поступило  
30 IV 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. М. Антонов, В. Л. Зеликман и К. И. Мархилевич, Кинопленка и ее обработка, 1950. <sup>2</sup> R. Simha, Journ. Phys. Chem., 44, 25 (1940); H. Mark, Physical Chemistry of High Polymeric Systems, N. Y., 1940.