

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. Э. НЕЙМАН

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ СТУДНЕЙ  
И РАСТВОРОВ ЖЕЛАТИНЫ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 24 XI 1951)

Настоящая статья посвящена вопросу о тепловом расширении студней и растворов желатины, почти не освещенному в литературе. Вопрос этот был исследован А. В. Николаевым, Г. И. Голубь и П. Осетровым (1), применившими дилатометрический метод и показавшими на ряде примеров (желатина, крахмал, каучук), что застудневание растворов высокополимеров не сопровождается объемным эффектом. Тепловое расширение студней желатины было изучено нами также дилатометрическим методом. При этом не только подтвердилось отсутствие объемных эффектов при застудневании растворов желатины, но вместе с тем мы обнаружили и некоторые особенности теплового расширения студней и растворов желатины, которые никем до сих пор не были замечены. Эти особенности позволяют высказать новые соображения по поводу природы процесса застудневания.

Мы пользовались несколькими дилатометрами объемом от 5 до 30 мл и радиусом капилляра 0,03 см. В качестве измерительной жидкости применялись ксилол или ртуть. Дилатометры с исследуемым студнем погружались в водяной ультратермостат Гепплера, температура которого поддерживалась постоянной в пределах 0,02°. В качестве объекта исследования мы воспользовались фотожелатиной, молекулярный вес которой, определенный вискозиметрически, лежал в пределах  $8,0 \cdot 10^4$ — $8,5 \cdot 10^4$ . Было исследовано тепловое расширение студней, содержащих от 10 до 35% желатины. Дилатометрические кривые снимались как при нагревании, так и при охлаждении испытуемого студня. Изменялась скорость ведения процесса: при каждой температуре дилатометр выдерживался в термостате в разных опытах от 20 мин. до 1,5—2 час. Была обнаружена обратимость процессов нагревания и охлаждения и воспроизводимость получаемых величин; в частности, данные, получаемые при нагревании и охлаждении, ложатся на одну и ту же дилатометрическую кривую.

На рис. 1 приведены дилатометрические кривые: объем  $v$  — температура. Ординаты для различных кривых смещены относительно друг друга. Мы приводим лишь небольшую часть имеющегося материала. Скачкообразных изменений объема при какой-либо температуре, характерных для обычных фазовых превращений, здесь не наблюдается.

Существенной особенностью дилатометрических кривых студней является наличие на них излома при температурах 37—39° (в зависимости от концентрации студней). Ниже точки излома в интервале 3—10° дилатометрические кривые для всех студней, кроме 10%, линейны. Линейность, казалось бы, сохраняется и выше точки излома в пределах 3—4°. Как будет показано ниже, это не совсем так. Однако интеграль-

ные кривые объем — температура не позволяют судить об этом с большей ясностью. Более точное суждение об особенностях теплового расширения студней можно составить, если изобразить на графике не кривые  $v = f(t)$ , а кривые зависимости объемного коэффициента теплового расширения от температуры, т. е. кривые  $\alpha = dv/dt = F(t)$ . Вычисленные из экспериментальных данных коэффициенты расширения  $\alpha$  представлены в функции от температуры на рис. 2.

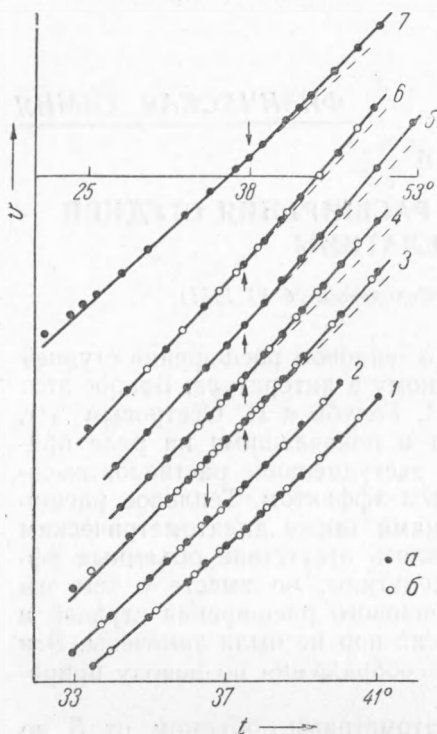


Рис. 1. Кривые  $v = f(t)$ . 1 — вода; 2 — 7 — студни: 2 — 10%; 3 — 15%; 4 — 20%; 5 — 25%; 6 — 30%; 7 — 35%.  $a$  — нагревание,  $b$  — охлаждение. Пунктир — экстраполяция нижних линейных участков

ную величину, что соответствует линейности дилатометрической кривой. С разбавлением студней этот температурный интервал постоянства величины  $\alpha$  сокращается и совсем исчезает в 10% студне.

Излом кривых рис. 1 указывает лишь на скачок коэффициента расширения. В действительности последний достигает здесь некоторого максимума. В дальнейшем (после прохождения соответствующего минимума) происходит монотонное возрастание величины  $\alpha$ . Следовательно, дилатометрические кривые выше точки излома, строго говоря, не имеют линейного участка. Все эти особенности отчетливо выявляются на дифференциальных кривых рис. 2, но в значительной мере стираются на интегральных кривых рис. 1. Таким образом, кривые  $\alpha = \alpha(t)$  позволяют уточнить характер наблюдаемой аномалии.

Из приведенных данных можно сделать заключение, что объемный эффект при застудневании, как уже было показано А. В. Николаевым <sup>(1)</sup>, отсутствует.

Но из этих данных вытекает и тот существенно новый вывод, что если объемный эффект застудневания равен нулю, то зато коэффициент теплового расширения студней претерпевает при определенной температуре аномальное скачкообразное изменение, что никем до сих пор не было замечено

Мы ограничиваемся частью основных данных, полученных в наиболее чувствительном дилатометре, в температурном интервале 7—8°. В верхней части рисунка приведена для иллюстрации одна из кривых  $\alpha = \alpha(t)$  в более широком температурном интервале.

Многочисленные повторные опыты дали сходные результаты. Кривая коэффициента расширения  $\alpha = \alpha(t)$  воды имеет обычный вид и не требует особых пояснений. Кривые  $\alpha = \alpha(t)$  студней обнаруживают аномалию, выражающуюся в скачкообразном изменении коэффициента расширения студней при определенной температуре. Этот аномальный скачок коэффициента расширения соответствует излому на дилатометрической кривой. Скачок величины  $\alpha$  явно выходит за пределы реально допускаемых ошибок опыта, превышая их в 5—10 раз.

Коэффициент расширения более концентрированных студней сохраняет в пределах определенного температурного интервала (3—10°), предшествующего аномальному скачку, постоянную величину, что соответствует линейности дилатометрической кривой. Скачок величины  $\alpha$  явно выходит за пределы реально допускаемых ошибок опыта, превышая их в 5—10 раз.

Коэффициент расширения более концентрированных студней сохраняет в пределах определенного температурного интервала (3—10°), предшествующего аномальному скачку, постоянную

В связи с этим представляется возможным распространить на явления застудневания ту точку зрения, которая была развита В. К. Семенченко (2) по поводу критических явлений и фазовых переходов 2-го рода и высказана в применении к коллоидным процессам А. В. Николаевым, предположившим в связи с этим возможность существования особенностей кривых температурных зависимостей, которые могут пролить новый свет на характер этих процессов.

Как известно, Семенченко развил представление об обобщенных критических явлениях, происходящих как с изменением, так и без изменения агрегатного состояния и характеризующихся отсутствием тепловых и объемных эффектов и скачкообразным изменением термических и силовых коэффициентов, достигающих в критической точке экстремального значения.

Основным процессом при критических явлениях Семенченко считает переход в весьма подвижное равновесно-дисперсное состояние, существующее в некоторой, более или менее протяженной, критической области. Семенченко предположил также, что эта точка зрения может оказаться плодотворной и по отношению к коллоидно-дисперсным системам.

Сопоставляя изложенные выше результаты с полученными ранее (1, 3, 4), мы можем следующим образом охарактеризовать явление застудневания:

1. Тепловой эффект при застудневании отсутствует, что было обнаружено на ряде примеров А. В. Николаевым с сотр. (1) и нами (3).

2. Объемный эффект при застудневании также отсутствует.

3. Тепловое расширение студней характеризуется следующей особенностью: при определенной температуре происходит anomальное скачкообразное изменение коэффициента теплового расширения, достигающего при этой температуре некоторого максимального значения.

В двухфазном студне сольватированные цепи высокополимера образуют непрерывную конденсированную фазу, сообщающую студню его упруго-эластические свойства. «Газообразная» фаза здесь — разбавленный раствор полимера (желатины) в воде.

В процессе нагревания студня при некоторой критической температуре, отвечающей anomальному скачку коэффициента расширения, совершается переход конденсированной фазы в дисперсное состояние, и структурная сетка студня исчезает.

Этот переход представляет собой критическое явление в вышеописанном смысле, и застудневание не сопровождается ни тепловым, ни объемным эффектом и характеризуется anomалией термического коэффициента расширения. Выше критической области обе фазы студня становятся тождественными, и образуется термодинамически устойчивый однофазный раствор. Происходящее при охлаждении раствора застудневание подобно критическому расслоению двух жидкостей; его специфические особенности связаны с размерами и формой молекул высокополимера, образующих в сольватированном состоянии конденсированную фазу студня.

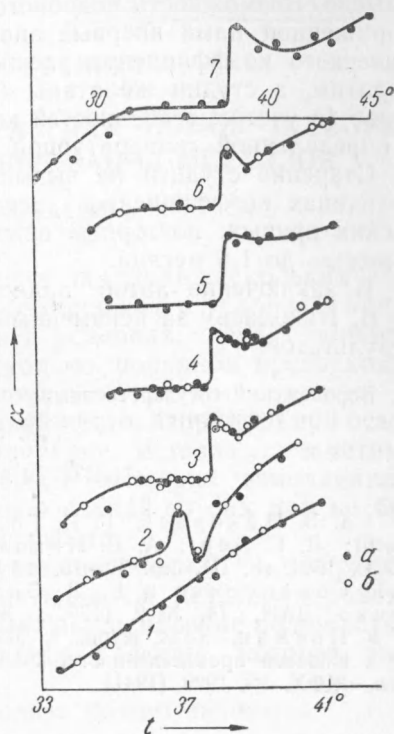


Рис. 2. Кривые  $\alpha - t$ , соответствующие кривым  $\nu - t$  рис. 1

Как показали В. А. Каргин и А. Тагер (5), растворение желатины в воде и синерезис, наступающий после охлаждения и застудневания раствора, представляют собой термодинамически обратимые процессы, кинетика которых в сильнейшей степени зависит от условий, в частности от наличия примесей.

Представления о двухфазности студней можно считать общепринятыми. Изложенные выше соображения затрагивают, главным образом, вопрос о характере перехода: раствор полимера  $\rightarrow$  студень. Этот переход рассматривается здесь как критическое явление в описанном выше смысле. Возможность подобного подхода к этому вопросу связана с обнаруженной нами впервые аномалией температурной зависимости термического коэффициента расширения студней желатины. Переход этот обратим, а студни желатины (как и растворы) являются в конечном счете (с учетом особенностей кинетики) термодинамически устойчивыми в определенной температурной области.

Старение студней не вызывает никаких закономерных изменений в величинах коэффициентов расширения или в общем ходе дилатометрических кривых; повторные опыты с каждым студнем продолжались от 2 недель до 1,5 месяца.

В заключение автор приносит искреннюю признательность проф. А. В. Николаеву за неизменный интерес к этой работе и обсуждение ее результатов.

Воронежский государственный  
университет

Поступило  
1 X 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Николаев, Г. И. Голубь и П. Осетров, Колл. журн., 8, 345 (1946); Л. Г. Берг, А. В. Николаев и Е. Я. Роде, Термография, изд. АН СССР, 1944, гл. III, стр. 70—75. <sup>2</sup> В. К. Семенченко, ЖФХ, 21, 1461 (1947); В. К. Семенченко и Е. Л. Зорина, ДАН, 73, № 2 (1950); В. К. Семенченко, ДАН, 74, № 2 (1950); ЖФХ, 25, 121 (1951). <sup>3</sup> Р. Э. Нейман и О. В. Нейман, Колл. журн., 9, 203 (1947). <sup>4</sup> А. В. Николаев, Сбор. Коллоиды в пищевой промышленности, 2, 1949, стр. 62—75. <sup>5</sup> А. Тагер и В. А. Каргин, ЖФХ, 15, 1929 (1941).