

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. Н. МАРКИНА, К. А. ПОСПЕЛОВА и академик П. А. РЕБИНДЕР

**СОЛЮБИЛИЗИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ГИДРОЗОЛЕЙ ОЛЕАТА
НАТРИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СТРУКТУРЫ**

До настоящего времени в механизме солюбилизирующего действия (или коллоидного растворения), представляющего собой самопроизвольный переход в раствор нерастворимых или мало растворимых веществ под действием поверхностно-активных добавок к растворителю, не выяснены многие основные вопросы. Особенно неясна связь растворимости с природой поверхностно-активного вещества и коллоидным строением его растворов, а также строением возникающей системы (1).

Установленная нами ранее (2) зависимость коллоидной растворимости некоторых органических жидкостей от концентраций водных растворов олеата натрия, показавшая, что мыло способно удерживать в водном растворе (и особенно в высококонцентрированном) непропорционально большое количество органической жидкости, дала нам основание предполагать, что это обусловлено изменением мицеллярных структур в растворах такого типичного поверхностно-активного полукolloида с концентрацией.

В связи с тем, что структурно-механические свойства являются чувствительным индикатором структурных изменений в системе, мы провели подробное исследование этих свойств в широком интервале концентраций водных растворов олеата натрия и сопоставили их с результатами по определению коллоидной растворимости.

Структурно-механические свойства разбавленных растворов олеата натрия измерялись на вискозиметре Убеллоде, а высококонцентрированных растворов — при помощи крутильного прибора типа Шведова. Применимость этих методов доказывается хорошей воспроизводимостью и полной инвариантностью результатов (см. рис. 1).

Размеры капилляров в вискозиметрах: № 1 — $R = 0,043$ см, $l = 8,1$ см; № 2 — $R = 0,062$ см, $l = 13,8$ см; № 3 — $R = 0,025$ см, $l = 9,0$ см

Параметры нитей в крутильном приборе: K — удельный закручивающий момент нити при повороте на $\theta = 1$ радиан: $K = M/\theta = g(a^4/L)$ (M — момент кручения нити); g — модуль кручения вольфрамовых нитей — был определен методом крутильных колебаний, $g = 19,3 \cdot 10^{11}$ дин·см².

№ нити	Радиус a , см	Длина L , см	K , дин·см·радиан ⁻¹
1	0,0040	24,6	19,8
2	0,0060	25,0	100
3	0,0075	24,1	253
4	0,0125	25,0	1880

Параметры внутренних цилиндров: 1 — $r = 0,75$ см, $h = 2,20$ см (нержавеющая сталь); 2 — $r = 0,50$ см, $h = 2,50$ см (нержавеющая сталь); 3 — $r = 0,75$ см, $h = 2,40$ см (латунь).

Внешний цилиндр имел размеры: $R_0 = 1,20$ см, $H = 4,00$ см.

Вискозиметрические измерения были проведены для растворов концентрации от 2 до 14 г/100 мл, и результаты представлены инвариантными кривыми течения в координатах средний градиент скорости $4Q/\pi R^3$ (Q — расход жидкости в капилляре) — напряжение сдвига $PR/2l$ (P — перепад давления) (рис. 1, А, Б, В).

Для растворов олеата натрия от 2 до 7 г/100 мл получается прямая пропорциональность (рис. 1 А), указывающая на отсутствие отклонений от законов истечения истинно-вязких жидкостей. Эти отклонения становятся заметными при увеличении концентрации мыла, а именно как раз при 9 г/100 мл $\approx 0,3$ моль/л (рис. 1 Б) (т. е. при той концентрации, начиная с которой наблюдалось резкое возрастание коллоидной растворимости), и далее ярко выражены при более высоких концентрациях (например 14 г/100 мл — рис. 1 В).

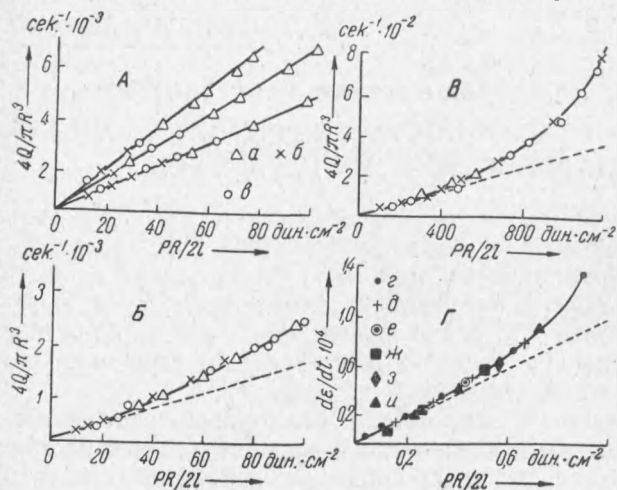


Рис. 1. Инвариантные кривые течения водных растворов олеата натрия концентрации: А (1, 2, 3) — 2,5 и 7 г/100 мл; Б — 9 г/100 мл; В — 14 г/100 мл; Г — 24 г/100 мл. Вискозиметры: а — № 1; б — № 2; в — № 3. Крутильный прибор (Г):

$$\frac{d\varepsilon}{dt} \cdot 10^4 = 2\omega \left(1 - \frac{r^2}{R_0^2}\right) \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}; \quad P = M/2\pi hr^2$$

	2	б	е	жс	з	и
Нить	1	2	2	1	3	4
Цилиндр	1	1	3	2	3	1

ния в ее начальной части и на постоянство интересующей нас наибольшей вязкости η_0 в определенном интервале напряжений сдвига.

Кроме измерения вязкости при довольно больших градиентах скорости в капиллярном вискозиметре, мы проводили исследование деформационного поведения более концентрированных растворов олеата натрия при малых градиентах скорости в условиях еще неразрушенной структуры (на крутильном приборе). Подобные измерения ставили своей целью количественное определение упруго-вязких и релаксационных свойств исследуемых растворов, а также однозначное решение вопроса о переходах золь — гель в растворах олеата натрия. Для этого проводились измерения кинетики деформации при заданном постоянном напряжении.

Оказалось, что даже в концентрированных растворах не удастся измерить начальный условно-мгновенный (через 1 сек.) модуль E_1 , так как вся обратимая по величине деформация развивается в этих растворах как эластическая с самого начала процесса вместе с течением (см. рис. 2).

Что касается эластической деформации, т. е. упругого последствия, то известно, что его легко наблюдать, когда $\gamma_{12} \ll \gamma_1$, и очень трудно при $\gamma_2 \gg \gamma_1$.

Для того чтобы уловить этим методом эластические свойства, слабо развитые в наших системах, мы работали при очень малых напряжениях сдвига. При напряжениях меньших 0,22 дин/см², раствор олеата натрия 24 г/100 мл обнаруживает, хотя и слабо развитую, но все же вполне явственную и хорошо воспроизводимую эластичность.

Наличие эластических свойств в исследуемых растворах подтверж-

даны при более высоких концентрациях (например 14 г/100 мл — рис. 1 В).

При наличии структурной вязкости особый интерес представляют наибольшие значения вязкости при наименьших скоростях сдвига. Эта вязкость η_0 полнее всего характеризует механические свойства системы, не подвергшейся механическому воздействию. Как видно из рис. 1 В, касательная к кривой течения, соответствующей истечению 14 г/100 мл раствора олеата натрия, проведенная в начале координат, на значительном участке совпадает с самой кривой, что указывает на линейный ход кривой течения

дается также кривыми кинетики убыли деформации после разгрузки. Из рис. 2 видно, что после снятия напряжения (в точке, указанной стрелкой) эластическая деформация постепенно спадает до некоторого постоянного значения. Следовательно, эластичность в этих системах существует, но разбивается очень медленно и замаскирована сильно развитым процессом течения (особенно при больших напряжениях сдвига).

Кривые разгрузки при $P > 0,22$ дин/см² (рис. 2) показывают, что в данной области напряжений сдвига кривая развития деформации (имеющая почти прямолинейный характер) еще не вышла на стационарную прямую. Вязкость текучести η_1 и, соответственно, упругого последствия η_2 следует рассчитывать здесь по кривым деформации после разгрузки, так как остаточная деформация обусловлена вязким течением за время опыта. Более четко эластичность выражена в растворе олеата натрия 27 г/100 мл и выше.

Таким образом, опыты с $P = \text{const}$ позволяют вычислить три характеристики нашей системы: η_1 , η_2 и E_2 . Значения этих характеристик показывают независимость их от напряжения сдвига при напряжениях меньше 0,22 дин/см².

Постоянство вязкости в области малых напряжений сдвига наблюдалось А. С. Колбановской в растворах каучука (3) и особенно обстоятельно рассмотрено А. А. Трапезниковым (4).

Нами получены следующие значения указанных характеристик:

	Концентрация мыла	
	24 г/100 мл	27 г/100 мл
η_1	$0,95 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$
η_2	$2,9 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$
E_2	3,8	16

Вопрос о золь — гель состоянии водных растворов олеата натрия решается зависимостью $d\varepsilon/d\tau = f(P)$ рис. 1 Г), вычисленной на основании кривых $\varepsilon = f(\tau)$ для раствора олеата натрия, показывающей, что даже такие концентрированные растворы олеата натрия, как 24 г/100 мл, студнеобразные на вид с $\eta_1 = 0,95 \cdot 10^4$ пуаз, не являются собственно гелями, так как они не обладают пределом текучести (упругости).

Таким образом, совокупность полученных структурно-механических характеристик позволяет связать деформационные свойства изученных растворов олеата натрия с их структурными особенностями, определяющими, в свою очередь, зависимость коллоидной растворимости от концентрации.

Действительно, отсутствие истинного предела текучести (упругости) в наших системах показывает, что в них отсутствует пространственная структура так же, как и в концентрированных растворах каучука.

Далее, изменение $\lg \eta_0$, охватывающее широкий интервал концентраций, согласуется с ходом зависимости коллоидной растворимости от концентрации (рис. 3), а именно, небольшие значения вязкости, линейное ее

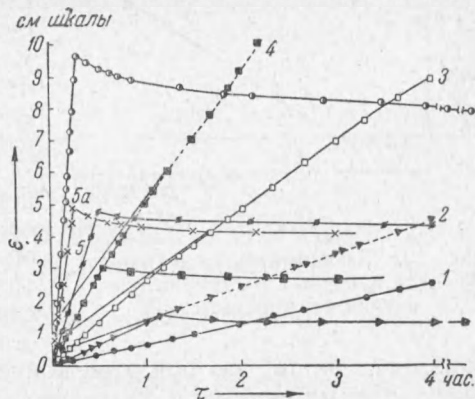


Рис. 2. Кинетика деформации водного раствора олеата натрия концентрации 24 г/100 мл при $P = \text{const}$, $t = 20^\circ$. 1 — $P = 0,022$ дин/см²; 2 — 0,044 дин/см²; 3 — 0,088 дин/см²; 4 — 0,22 дин/см²; 5 — 0,35 дин/см²; 6 — 0,66 дин/см²; 6 — 0,88 дин/см².

возрастание с концентрацией и, главное, независимость ее от градиента скорости в сравнительно разбавленных растворах (до 7 г/100 мл)

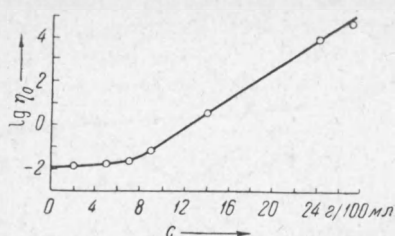


Рис. 3. Зависимость наибольшей вязкости η_0 водных растворов олеата натрия от концентрации

указывает на то, что при этой концентрации образуется преобладающее число асимметричных и пластинчатых мицелл (что согласуется с рентгеновскими данными и с измерениями двойного лучепреломления), образующих при возрастании концентрации сплошные мицеллярные слои.

Наличие эластичности в этих системах можно связать с образованием изогнутых цепочек из мицелл, ведущих себя подобно молекулам каучука.

Аномальный ход кривой течения (падение кажущейся вязкости с ростом скорости сдвига) обусловлен деформацией и ориентацией элементов таких цепочечных образований в потоке. Ориентационный характер изменения вязкости растворов олеата натрия концентрации 9—14 г/100 мл и выше подтверждается тем, что порядок измерений не влияет на ход кривой.

Из кривой $\lg \eta_0 = f(c)$ так же видно, что концентрация 8 г/100 мл является характерной точкой, после которой вязкость раствора резко возрастает, увеличиваясь на 7 порядков (мы назвали эту точку концентрацией слоеобразования). Можно представить себе, что наблюдавшееся нами резкое возрастание коллоидной растворимости в этой же области концентрации (рис. 4) объясняется тем, что проникновение жидкости внутрь пластинчатых мицелл, и особенно, в обладающие большой внутренней поверхностью сплошные мицеллярные слои значительно облегчается по сравнению с проникновением в отдельные симметрично со всех сторон гидратированные сферические мицеллы.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило
26 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Kleven's, Chem. Rev., 47, 1 (1950). ² К. А. Поспелова, З. Н. Маркина, Тр. Всесоюз. конференции по коллоид. хим., АН УССР, Киев, 1952.
- ³ А. С. Колбановская, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 12, 3, 194 (1950).
- ⁴ А. А. Трапезников, В. А. Федотова, ДАН, 81, 1101 (1951); ДАН, 82, 97 (1952).

олеата натрия указывают на преимущественную сфероидальную (симметричную) форму мицелл в этих растворах. С ростом концентрации в этих пределах строение мицелл, вероятно, не изменяется, возрастает только их число в единице объема.

Коллоидная растворимость большинства изученных жидкостей в этой области также практически не зависит от концентрации раствора мыла (рис. 4). Появление при 9 г/100 мл структурной вязкости и резкое возрастание ее при больших концентрациях

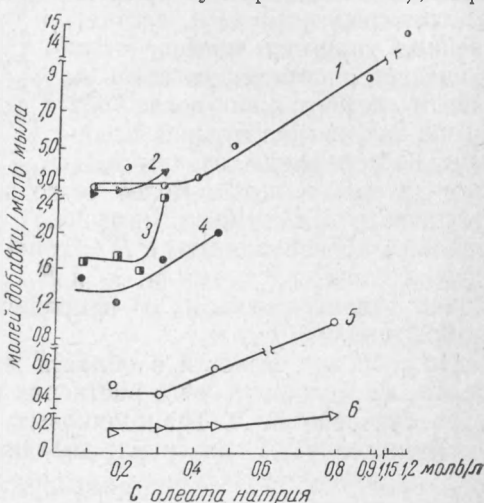


Рис. 4. Зависимость молярной растворимости органических жидкостей от концентрации водного раствора олеата натрия: 1 — нитрил акриловой кислоты; 2 — октиловый спирт; 3 — бензол; 4 — циклогексан; 5 — октан; 6 — додекан