

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ОБМЕННОГО КАТИОНА НА ГИДРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТОГО ВЛИЯНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛИН С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Д. П. САЛО, А. С. ЛЕХАН, Л. С. ПРОКОФЬЕВА, Н. Н.
КРУГЛИЦКИЙ

(Харьковский фармацевтический институт Министерства здравоохранения / УССР
и институт общей и неорганической химии АН УССР)

Советскими учеными впервые в мире были разработаны общие пути управления и регулирования физико-химическими свойствами дисперсных систем, в том числе свойствами глинистых минералов и их дисперсий (1—8). Это позволяет создавать различные препараты на глинистой основе с заранее заданными свойствами.

Одним из основных факторов регулирования свойств глинистых минералов является ионный обмен. В предыдущих работах было показано, что с помощью ионного обмена можно изменять в широких пределах такие свойства глинистых минералов, как набухаемость, гелеобразование, вязкость, эмульгирующую способность рН и др. (9—12).

Ионный обмен позволяет получать глинистые минералы с высокими гидрофильными или же органофильными свойствами. В таблице 1 приведены некоторые данные изменения указанных выше свойств в зависимости от природы обменного катиона.

Таблица 1

Изменение свойств глинистых минералов в зависимости от природы обменного катиона							
Среда	Минерал	Форма минерала					
		а	б	в	г	д	е
1	2	3	4	5	6	7	8

Набухаемость в см³ 2 г глинистого минерала в 100 мл.

Вода	1	4,1	6,4	33,0	44,6	.	3,2
	2	3,6	4,2	7,8	10,3	—	3,0
	3	3,4	4,0	5,6	6,4	—	3,0
	4	3,2	3,8	3,9	4,3	—	3,0

1	2	3	4	5	6	7	8
Хлороформ	1	3,8	3,3	4,2	2,8	28,0	16,5
	2	4,1	4,2	4,2	3,4	10,7	12,6
	3	3,8	3,9	4,0	4,0	8,8	12,3
	4	3,5	3,7	3,9	3,7	7,4	12,0

Гелеобразование в см³ 3 г глинистого минерала в 100 мл

Вода	1	6,2	8,5	100,0	100,0	—	—
	2	5,6	7,0	100,0	100,0	—	—
	3	4,8	6,0	90/2,5	90/2,3	—	—
	4	—	5,8	10,3	9,7	—	—
Хлороформ	1	5,2	5,5	5,9	5,8	90,0	47,0
	2	6,4	6,6	6,3	8,0	32,0	48,0
	3	5,5	5,9	5,8	6,9	100/2,6	100/2,1
	4	4,9	4,8	5,9	5,0	18,0	26,0

Вязкость в сантипуазах 5%-ной суспензии

Вода	1	1,293	1,094	1,414	68,41	—	—
	2	1,241	1,457	1,652	2,524	—	—
	3	1,201	1,142	1,422	1,505	—	—
	4	1,109	1,134	1,416	1,501	—	—
Хлороформ	1	—	—	—	—	2,650	1,95
	2	—	—	—	—	0,50	1,58
	3	—	—	—	—	0,88	1,44
	4	—	—	—	—	0,63	1,23

рН среды суспензий глинистых минералов при концентрации глины 2%

Вода	1	4,67	7,22	8,58	7,35	6,8—	6,9—
	2	4,61	7,08	7,48	6,94	6,9	6,95
	3	5,36	7,09	7,22	6,80		
	4	5,53	7,22	7,35	6,98		

рН среды суспензий глинистых минералов при концентрации глины 5%

Вода	1	4,13	7,16	8,34	7,25	6,9	7,2
	2	4,36	7,05	7,36	6,91		
	3	5,03	7,06	7,14	6,75		
	4	5,43	7,18	7,20	6,95		

1 — бентонит; 2 — палыгорскит; 3 — каолинит; 4 — галлуазит;
а — водородная, б — кальциевая, в — натриевая, г — триэтаноламино-
вая, д — гептадециламиновая, е д диэтанолаллилгептадециламмониевая
формы.

Анализ данных таблицы 1 показывает, что с помощью обменных катионов можно получить глинистые минералы, которые будут иметь большое сродство к воде или к органическим жидкостям с самыми разнообразными набухающими, гелеобразующими, вязкостными свойствами и, что очень важно, изменять в широком диапазоне pH среды, от кислой до сильнощелочной. Так, если натриевые формы глинистых минералов, особенно бентонитов имеют pH водных суспензий, близкое к 9, то триетан оламинобентонит при более высоких набухающих, гелеобразующих и вязкостных свойствах имеет pH водных суспензий, близкое к 7. Это дает возможность предположить, что последний может найти применение в дерматологической практике вместо рекомендуемой в настоящее время натриевой формы бантанита для получения гидрофильных мазевых основ, линиментов и суспензий.

Аминоглины с длинноцепочными аминами при pH=7 имеют сродство к органическим жидкостям и, таким образом, могут быть рекомендованы для получения олеофильных мазевых основ и стабилизации масляных линиментов и суспензий.

Значительный интерес представляют водородная и кальциевая форма глинистых минералов, которые, являясь наиболее дешевыми и доступными формами, имеют pH<7 или pH = 7 и обладают относительно высокими адсорбционными свойствами. В таблице 2 приведены данные удельной поверхности (S_m^2/g), рассчитанные нами, исходя из теплот смачиваемости по формуле:

$$S = a/q$$

Таблица 2

Зависимость удельной поверхности (S_m^2/g) глинистых минералов от природы обменного катиона

Глинистые минералы	Природная	Катионазамещаемые				модификации		Al^{3+}
		H ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Каолинит	75,7	28,8	21,6	36,0	—	46,9	137	119
Галлуанит	141	143	138	130	—	147	147 9	143
Пальгорскит	914	882	770	723	—	903	14	835
Монтмориллонит черкасский	642	523	400	263	—	696	667	559
Монтмориллонит пыжевский	779	649	739	—	479	786	—	869

Аналогичные данные получены А. И. Растренко (13) по сорбционной способности, данные которого приведены в таблице 3.

Таблица 3

Сорбционная способность крымского кила, насыщенного различными катионами (30)			
Форма кила	По воде	По бензолу	По гептану
	0,52	0,12	0,12
Ca ²⁺	0,43 -	0,21	0,25
Ba ²⁺	0,42	0,15	0,18
H+	0,45	0,22	0,25
K+	0,28	0,13	0,1

Такие высокие адсорбционные свойства Н и Са-форм при каждой нейтральной среде дали нам возможность предположить, что они дадут хорошие результаты, как наполнители в различного рода дерматологических присыпок, где требуется создание кислой или, в крайнем случае нейтральной среды. И действительно, проведенные нами опыты присыпок от пота с этими веществами дали хорошие результаты.

Очень важным является и то обстоятельство, что с помощью обменных катионов можно изменять как эмульгирующую способность глинистых минералов, так и эмульсий. В таблице 4 приведены полученные нами данные по эмульгирующей способности катионзамещенных форм глинистых минералов.

Триэтаноламиновые формы глинистых минералов подобны натриевым формам и также способствуют образованию эмульсии типа м/в независимо от соотношения между маслом и водой.

В противоположность этому, аминоклинистые комплексы, несущие амины с длинной цепью, придают глинистым минералам олеофильные свойства и способствуют образованию эмульсий типа м/в независимо от соотношения между маслом и водой.

В противоположность этому, аминоклинистые комплексы, несущие амины с длинной цепью, придают, глинистым минералам олеофильные свойства и способствуют образованию эмульсии типа в/м. Таким образом, эмульгирующая способность глинистых минералов также зависит от природы обменного

Таблица 4
Зависимость эмульгирующей способности глинистых минералов от природы обменного катиона

Наименование глинистого минерала	Форма глинистого минерала	Количество глины, способно заэмульгировать 10 гр.		Образующийся тип эмульсии
		Масло	Воды	
1	2	3	4	б
Монтмориллонит	Природная	3,0	4,0	м/в.—в/м..
	Натриевая	4,7	—	в/м..
	Водородная	3,5	4,6	м/в.—в/м..
	Кальциевая	3,3	4,0	м/в.—в/м..
	Кальциевая	2,5	—	м/в
	г	1,0	—	м/в
	д	—	3,0	в/м
	е	—	0,9	в/м
	ж	—	0,8	в/м..
	з	—	1,5	в/м
Палыгорскит	Природная	5,0	6,0	м/в.—в/м..
	Натриевая	2,5	—	м/в.
	Водородная	6,5	7,3	м/в.—в/м..
	Кальциевая	5,0	6,0	м/в.—в/м..
	г	2,3	—	м/в.
	д	—	5,0	в/м
	е	—	2,8	в/м

* г — триэтаноламиновая, д — гентадециламиновая, е — диэтанолаллилгентадециламмониевая, ж — метилгентадециламиновая, з — диметилладитегентадециаммониевая форма глин.

катиона. По эмульгирующей способности масел катионы, будучи адсорбированы на глинах, располагаются в такой ряд:

Триэтаноламин>натрий>калий>кальций>водород. Что касается эмульгирующей способности по отношению к воде, то здесь можно сравнивать только родственные катионы. Неорганические катионы Са и Н хотя и способствуют образованию эмульсии типа в/м, однако такие эмульсии малоустойчивы и быстро расслаиваются.

Органические катионы по своей эмульгирующей способно-

сти, как видно из данных таблицы 4, также проявляют определенную закономерность, по ввиду отсутствия достаточного количества фактов, трудно сделать обобщения. Тем не менее, даже из имеющихся данных видно, что длина углеводородной цепи амина оказывает существенную роль на эмульгирующую способность аминоглинистых комплексов. Так, гексдециамин придает глинам большую эмульгирующую способность, чем гептадециламин. Аналогичным образом ведет себя диметилдитетрадециаммоний по отношению к диметилдиоктадециламмонию.

ВЫВОДЫ

1. Получены гомойонные образцы глинистых минералов и изучены их физико-химические свойства.

2. Показано, что с помощью обменных катионов можно придавать глинам высокие как гидрофильные, так и органофильные свойства.

3. Установлено, что с помощью обменных катионов можно получать на основе глинистых минералов препараты нужной вязкости, адсорбционной способности, с определенным pH среды, а также эмульсионные системы как типа масла в воде, так и воды в масле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика. Новая область, науки, Изд-во «Знание», М., 1958.
2. Ребиндер П. А. Некоторые итоги развития физико-химической механики. Изд-во АН СССР, ОХН № 1, Ц 1957.
3. Ребиндер П. А. На границах наук, Москва. Изд-во «Знание», 1963.
4. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов, Изд-во АН УССР, Киев, 1961.
5. Овчаренко Ф. Д., Круглицкий Н. И., Ничи Доренко С. П., Третимник В. Ю. Исследования в области физико-химической механики дисперсных глинистых минералов, Изд-во «Наукова думка», Киев, 1965.
6. Bentonитовые глины Грузии, сб. статей. Изд. АН Груз. ССР, Тбилиси, 1953 г.
7. Арипов Э. А. Bentonиты Узбекистана. Изд-во АН Узбекской ССР, Ташкент. 1963, стр. 76.
8. Куколев Г. В., Мартынова В. М. Физико-химическая механика почв, грунтов, глин и строительных материалов. Сб. статей, Изд-во «ФАН» Узбекской ССР, Ташкент, 1966 г., стр. 278.
9. Сало Д. П., Гриценко Е. Н., Вишневская С. И., Подлесная Т. Б., Труды Харьковского фармацевтического института, вып. 2, 1962, стр. 11.
10. Сало Д. П. Фарм. ж., 1963, 4, 55.
11. Сало Д. П., Чигрин З. Т. Апт. дело, 1963, 1, 14.
12. Пивненко Г. П., Сало Д. П., Чернов М. Ю., Пащенко М. М. Фарм. ж., 1959, 4, 13.
13. Растренко А. И. Bentonитовые глины. Украина. Изд-во АН УССР, Киев, 1959, стр. 35.