

明胶-十二烷基硫酸钠复配体系表面活性的研究

巩方玲 黄明智

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 对明胶-十二烷基硫酸钠(SDS)复配体系,研究了 SDS 浓度、明胶浓度、明胶种类及分子量对其表面活性的影响。实验结果表明,随着 SDS 浓度的增加,体系的表面张力降低,并在其变化曲线中有一“平台”区域,同时体系的乳化力增大,其乳化力顺序为纯 SDS 溶液 > 水解皮明胶-SDS > 水解骨明胶-SDS > 骨明胶-SDS > 皮明胶-SDS 体系;各体系的起泡力及其稳定性亦随之增大。而明胶浓度的增加导致了各明胶-SDS 体系表面张力的增大,且明胶浓度对大分子明胶体系的影响较之小分子明胶体系要大;明胶浓度的增加降低了体系的泡沫稳定性;但明胶浓度及其种类、分子量对体系的乳化力影响不大。

关键词: 明胶; 十二烷基硫酸钠; 表面张力; 起泡力; 乳化力

中图分类号: O636

引 言

许多领域(如生物、医学、日用化工、感光工业等)都经常用到表面活性剂与明胶、蛋白质复配体系。关于明胶与表面活性剂之间的相互作用,已有不少研究^[1~4]。多数研究认为,明胶与阴离子表面活性剂之间能形成络合物是由于静电力的相互作用。但这些工作都是着重于研究二者相互作用的影响因素及其变化规律,缺乏从明胶的角度来考虑。作者已对不同明胶水溶液的表面活性进行了较为系统的研究^[5],本文报道的则是在以往研究的明胶水溶液中引入十二烷基硫酸钠(SDS)阴离子表面活性剂,考察了 SDS 对各明胶溶液表面活性的影响规律,并进一步探讨了明胶与阴离子表面活性剂之间的相互作用及其机理。

1 实验部分

1.1 主要原料

骨明胶,冻力为 250 Bloom_g,照相级,法国洛塞洛明胶公司;骨明胶,冻力为 234 Bloom_g,药用级,广东开平明胶公司;水解骨明胶, $M_n = 6\ 800$,照相级,自制^[6];皮明胶,冻力为 118 Bloom_g,北京制胶厂;水解皮明胶, $M_n = 5\ 900$,自制^[6];油酸,分析纯,北京金龙化学试剂有限公司;十二烷基硫酸钠

(SDS),化学纯,广东顺德化学生物研究所。

1.2 主要仪器

滴体积测表面张力装置(自制);乌氏毛细管粘度计(136,4 - 0.54);体积式测乳化力、起泡力装置(自制)。

1.3 实验方法

各明胶溶液表面张力、起泡力、乳化力的测定方法参见文献[5]。

2 结果与讨论

2.1 组分浓度对表面张力的影响

2.1.1 SDS 浓度 将各胶液浓度固定在其表面活性最高时的数值^[5],在各溶液中加入不同量的 SDS,并测定了各明胶-SDS 溶液的表面张力,结果如图 1 所示。

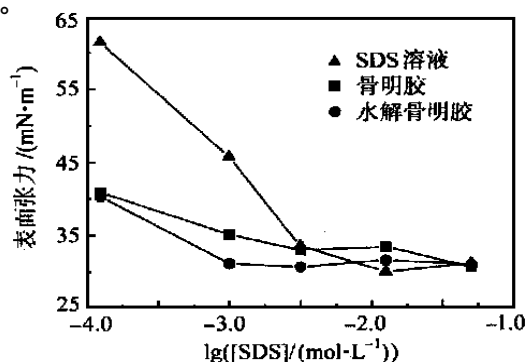


图 1 不同体系的 SDS 浓度与表面张力的关系曲线

Fig. 1 Relationship between surface tension and SDS concentration of different systems

收稿日期: 2001-01-12

第一作者: 女, 1976 年生, 硕士生

由图 1 可以看出: $\lg[\text{SDS}] < -2.5$ 时, 骨明胶-SDS 体系的表面张力明显低于纯 SDS 溶液, 随着 SDS 浓度增大, 表面张力曲线中出现一个“平台”区域 ($\lg[\text{SDS}] = -1.9 \sim -2.5$), 与文献一致^[1,2]。骨明胶-低浓度 SDS 体系的表面张力低, 说明在明胶溶液中引入少量的 SDS, 有利于体系极性基团与非极性基团比例的调整, 使形成的络合物具有更好的表面活性, 同时也有利于增大分子在界面上的吸附, 降低溶液的表面张力。 $\lg[\text{SDS}] > -2.5$ 时, 骨明胶-SDS 体系的表面张力变化不大, 并最终与 SDS 溶液的表面张力趋于一致。这可能是由于随着 SDS 浓度的增加, 溶液中 SDS 分子逐渐在体现表面活性中占了主导地位。由图 1 还说明水解骨明胶体系的表面张力低于大分子骨明胶体系, 这可能是由于水解骨明胶的分子较小, 空间阻力小, 有利于分子的扩散并与 SDS 分子结合形成络合物, 而且结合的 SDS 对提高体系的表面活性作出了更多一些的贡献。此外, 笔者对大、小分子皮明胶-SDS 体系的表面张力变化规律也进行了实验, 所得结果与骨明胶体系的变化一致。

2.1.2 明胶浓度 将显示表面活性最高时的 SDS 浓度 $0.012\ 69\ \text{mol/L}$, 即 $\lg[\text{SDS}] = -1.9$ 左右作为其固定浓度, 改变明胶浓度进行实验。各胶液表面张力的测定结果如图 2 所示。

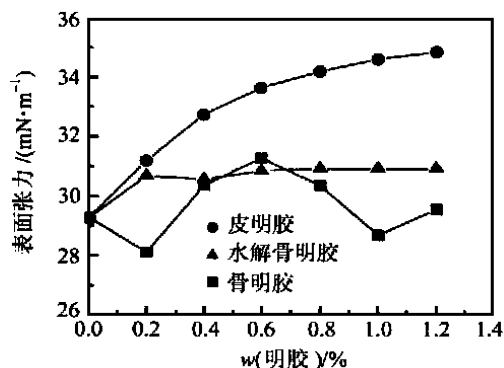


图 2 不同体系的明胶浓度与表面张力的关系曲线

Fig. 2 Relationship between surface tension and gelatin concentration of different systems

由图 2 可知, 大分子骨明胶体系的表面张力呈现出近似“W”型的变化规律, 且在明胶质量分数 $w = 1.0\%$ 左右时表现出较低的表面张力, 与其纯骨明胶溶液的最低表面张力点 ($w = 1.0\%$) 一致^[5]。这可能是由于骨明胶的分子量较大, 在溶液中其分子本身有一定的缔合现象, 此外, 明胶分子与 SDS 分子之间也存在一定程度的缔合, 故呈现出复杂的

波形曲线。笔者对药用级骨明胶体系的研究得到了类似的变化规律, 此现象有待于进一步探讨。小分子骨明胶-SDS 溶液的表面张力是随着明胶浓度的增大先有一定程度的上升, 而后再不再变化, 符合其纯明胶溶液的表面张力变化规律; 水解皮明胶体系的变化规律亦如此。皮明胶体系的表面张力随着明胶浓度的增加而逐渐增大, 且其表面张力高于其他几种明胶体系。这可能是由于该皮明胶产品中含有一些油脂残基等杂质, 从而导致了体系溶液表面张力的增大和表面活性的降低^[7]。

2.2 组分浓度对起泡力的影响

2.2.1 SDS 浓度 在室温下测定了上述各体系的起泡力, 结果如图 3 所示。

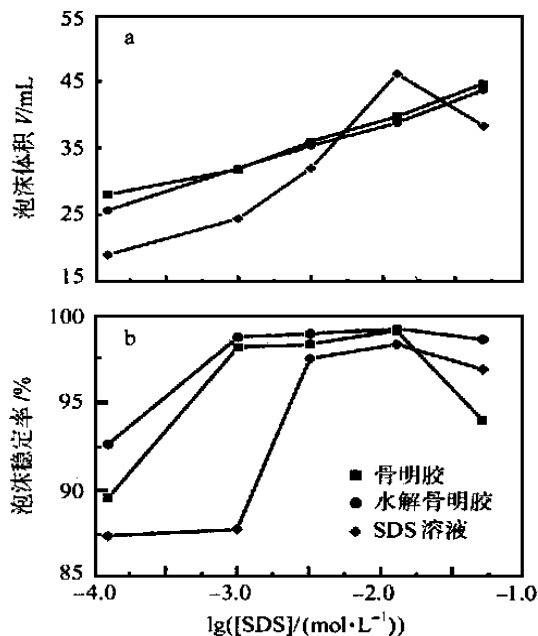


图 3 不同体系的 SDS 浓度与起泡力的关系曲线

Fig. 3 Relationship between foaming capacity and SDS concentration of different systems

由图 3 可见: 纯 SDS 溶液在 $\lg[\text{SDS}] = -1.9$, 即 $[\text{SDS}] = 0.012\ 69\ \text{mol/L}$ 左右时起泡力及其稳定性达到最大值, 尔后随着其浓度的降低而下降; 而各骨明胶-SDS 体系的起泡力则是随着溶液中 SDS 浓度的增大呈现出稳定的上升趋势, 而且骨明胶的分子量(见原料)对其影响不大。各体系泡沫稳定性(图 3b)的变化规律亦基本一致, SDS 浓度在 $\lg[\text{SDS}] = -1.9 \sim -3.0$ 之间时, 各体系的泡沫稳定性都较高。在整个 SDS 浓度变化的区域内, 除 SDS 溶液在 $\lg[\text{SDS}] = -1.9$ 时表现出非常好的起泡力外, 各骨明胶-SDS 体系的起泡力及其泡沫稳定

性都优于纯 SDS 溶液,这可能是因为骨明胶-SDS 之间形成的络合物表面活性较高,体系的表面张力较低,对泡沫表面的作用力小,使气泡内外形成的压差小,减缓了液膜破裂的速度,增加了泡沫的稳定性^[8]。此外,对各皮明胶体系的实验结果亦表现出类似的规律,但所不同的是水解皮明胶-SDS 溶液在 SDS 浓度较高时表现出相当好的起泡力,这可能与水解皮明胶中带有残余的蛋白酶等杂质有关,这些杂质的存在导致了其体系溶液起泡力的增加。

2.2.2 明胶质量分数 不同体系在室温下的起泡力与明胶质量分数的关系如图 4 所示。

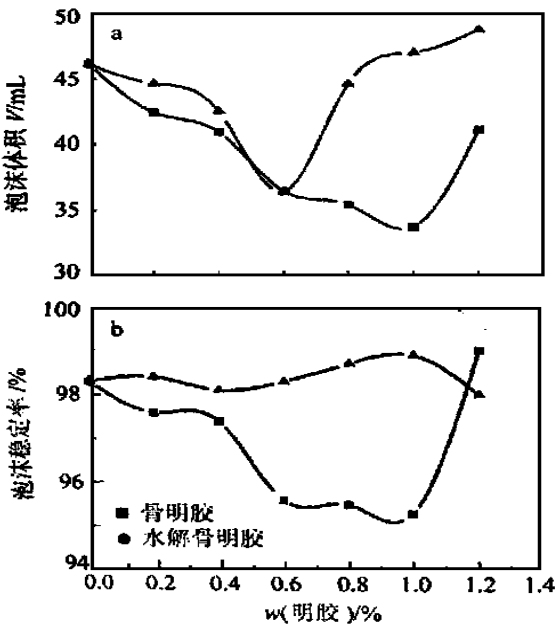


图 4 不同体系的明胶浓度与起泡力的关系曲线
Fig.4 Relationship between foaming capacity and gelatin concentration of different systems

由图 4 可以看出:大分子骨明胶体系的起泡力及其稳定性表现出先随明胶浓度的增加呈下降趋势,当明胶 $w = 1.0\%$ 时起泡力及其泡沫稳定性达到最低值;然后随着明胶浓度的继续增加,溶液的起泡力及其稳定性又呈现上升。这可能是由于溶液中加入 SDS,其分子与明胶分子相互作用形成络合物,改变了溶液中亲水与亲油基团的比例,在一定程度上影响了溶液的起泡力。而且明胶的分子量(见原料)对体系起泡力及其泡沫稳定性的影响较大。水解明胶体系的起泡力及其稳定性都高于大分子骨明胶体系。这可能是因为小分子明胶较易与 SDS 分子相结合,形成的络合物表现出较好的表面活性;此外,对各皮明胶体系起泡力的测定结果也证明了这

一变化规律。
2.3 组分浓度对乳化力的影响
2.3.1 SDS 浓度 对不同 SDS 浓度下各体系乳化力的测定结果如表 1 所示。

表 1 SDS 浓度对各体系乳化力的影响
Table 1 Effect of SDS concentration on the systems' emulsifying ability

lg[SDS]	乳化体积 V/ mL					水解皮明胶
	SDS 溶液	照相骨明胶	水解照相骨明胶	皮明胶		
- 1.3	6.10	6.15	6.30	6.30	0.00 *	6.30
- 1.9	6.00	5.65	5.80	2.40	2.80 *	5.90
- 2.5	6.00	5.50	5.50	5.00	0.00 *	5.70
- 3.0	0.00	0.00	0.00	1.70	3.40 *	0.00
- 3.9	0.00	0.00	0.00	0.00	5.00 *	0.00

* 指溶液的油相体积。

由表 1 得出 $\lg[\text{SDS}] < - 3.0$ 时,纯 SDS 溶液和各明胶-SDS 溶液表现出类似的乳化现象,溶液中几乎没有乳化相析出,但皮明胶体系在 $\lg[\text{SDS}] = - 3.0$ 时,体系中出现了体积虽不大但清晰的乳化相(约 1.7 mL),说明有较弱的乳化力。当 $- 3.0 < \lg[\text{SDS}] < - 1.9$ 时,SDS 溶液与各明胶-SDS 体系都表现出较好的乳化性能,溶液都分为水相和乳化相,几乎没有油相析出。这可能是因为在此浓度范围内各明胶与 SDS 所形成的络合物在体现溶液表面活性中占主导地位;其乳化力顺序为:纯 SDS 溶液 > 水解皮明胶-SDS 溶液 > 水解骨明胶-SDS 溶液 > 骨明胶-SDS 溶液 > 皮明胶-SDS 溶液。但皮明胶体系在 $\lg[\text{SDS}] = - 1.9$ 时体系中出现了体积较大的清晰油相(约 2.8 mL)。

2.3.2 明胶浓度 各体系乳化力的测定结果如表 2 所示。

表 2 明胶浓度对各体系乳化力的影响
Table 2 Effect of gelatin concentration on the systems' emulsifying ability

w(明胶) / %	乳化体积 V/ mL					
	照相骨	药用骨	水解照相			水解皮
	溶液	明胶	骨明胶	皮明胶		明胶
0.2	5.55	5.75	5.75	5.00	0.70 *	5.70
0.4	5.25	5.68	5.75	4.80	0.60 *	5.70
0.6	5.25	5.64	5.70	4.60	0.90 *	5.74
0.8	5.50	5.54	5.70	4.30	1.10 *	5.70
1.0	5.52	5.50	5.73	4.50	1.00 *	5.74
1.2	5.50	5.50	5.80	4.90	0.50 *	5.74

* 指溶液的油相体积。

由表 2 可知,除北京皮明胶外,各明胶-SDS 溶液都有较好的乳化性能,溶液分为水相和乳化相,没有油相析出;且随着明胶浓度的增加,各溶液乳化相的体积变化不大;但小分子明胶体系的乳化性能优于大分子明胶体系。这可能是由于水解明胶的分子量小,分子在溶液中较易与 SDS 分子相结合而形成较稳定的表面活性好的络合物,增加了溶液的表面活性,增大了其乳化性能^[8]。此外,北京皮明胶体系的乳化力表现与众不同,溶液中有体积较小的油相析出,说明皮明胶体系的乳化力略低于其他几种明胶体系,这可能与碱法皮明胶中含有较多的油脂残基等杂质有关。

参 考 文 献

- [1] 羌 笛,曲洪芹,盖良京.明胶与阴离子表面活性剂的相互作用.明胶科学与技术,1984,4(2):65~69
- [2] Knox J. The Interaction of Sodium Dodecyl Sulfate with Gelatin. J Colloid and Interface Sci, 1970, 33(2):16~23
- [3] Bernard H T. The Interaction of Sodium N-Methyl N-Oleoyltaurine with Gelatin. J Colloid & Interface Sci, 1983, 93(2):419~423
- [4] Griffiths P C, Stilbs P, Howe A M, et al. Interaction between Gelatin and Anionic Surfactants. Langmuir, 1996,12(22):5302~5306
- [5] 巩方玲,黄明智.明胶表面活性的研究.明胶科学与技术,2000,20(3):123~129
- [6] 黄雅钦,夏冬敏,黄明智.用酶的组合技术制备水解明胶的研究.明胶科学与技术,2000,20(4):172~178
- [7] Ward A G, Courts A. The science and technology of gelatin. New York: A Cademic Press,1977.345
- [8] 陈荣圻.表面活性剂化学与应用.北京:纺织工业出版社,1990.178~186

Study on gelatin/ sodium dodecyl sulfate anionic surfactant complex systems

GONG Fang-ling HUANG Ming-zhi

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effects of sodium dodecyl sulfate (SDS) concentration, gelatin concentration, gelatin kinds and molecular weight in the gelatin-SDS systems were characterized by measuring the surface activities of aqueous solutions. The results show that the surface tension decreases with the increase of SDS concentration. There is a "platform" in the surface tension grasp; the emulsifying ability and the foaming capacity increase also, and the sequence of the emulsifying ability is SDS solution > hydrolyzed skin gelatin-SDS solution > hydrolyzed bone gelatin-SDS solution > bone gelatin-SDS solution > skin gelatin-SDS solution; however the increase of gelatin concentration causes the ascend of solutions' surface tension and the decrease of the foaming capacity; yet the gelatin concentration, kinds and molecular weight have a little effect on the emulsifying ability.

Key words: gelatin; sodium dodecyl sulfate; surface tension; foaming capacity; emulsifying ability