

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ТРАПЕЗНИКОВ и П. А. РЕБИНДЕР, член-корреспондент Академии Наук СССР

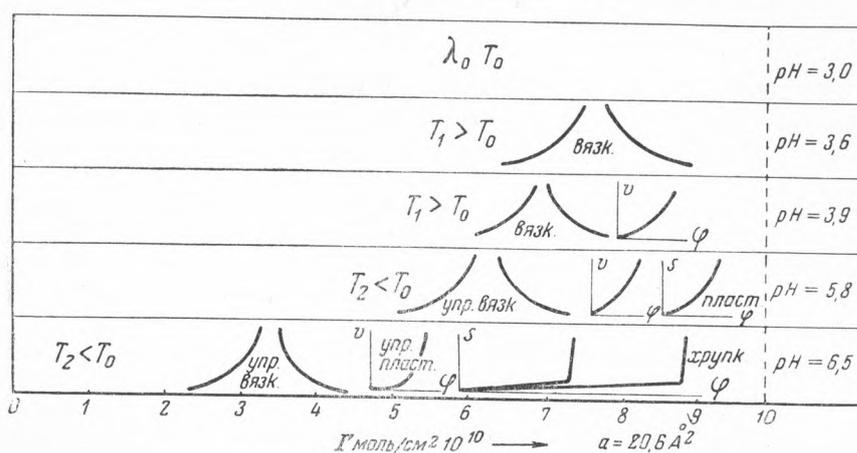
ИЗМЕРЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ—ВЯЗКОСТИ И ПРОЧНОСТИ НА РАЗРЫВ—В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ НАСЫЩЕНИЯ И ПРИРОДЫ ПОДКЛАДКИ.

В работах, ведущихся нами с 1934 г.⁽¹⁾, нам удалось количественно сравнить механические свойства адсорбционных слоев нерастворимых в воде поверхностно-активных веществ (высших жирных кислот, спиртов и эфиров) при различной степени насыщения слоя, на воде и водных растворах электролитов.

Несмотря на многочисленные и подробные исследования уравнения состояния таких мономолекулярных слоев [Лангмюр⁽²⁾, Адам⁽³⁾, Райдил⁽⁴⁾] заключения авторов о состоянии монослоев по их механическим свойствам были основаны лишь на качественных опытах возможности передвижения пылинок, помещенных на пленку, под действием струи воздуха. Состояние пленок считалось жидким, когда пылинки скользили по поверхности, и твердым, когда они почти не перемещались. Лангмюр⁽²⁾ для большинства исследованных им веществ отмечает на кривых двумерного давления $F=f(a)$ точками S площади a на молекулу, при которых пленки становятся твердыми. Адам указывает, что пленки различных веществ обладают различными механическими свойствами, но не дает их количественной характеристики. Муken и Райдил⁽⁵⁾ определили модуль упругости насыщенных монослоев пальмитиновой и стеариновой кислоты, найдя его равным $4.9 \cdot 10^7$ дин/см²; на основании последних работ Лангмюра⁽⁶⁾, Майерса и Гаркинса⁽⁷⁾ и др. по влиянию поливалентных катионов в воде—«подкладке», на которой образуется пленка,— и на основании наших измерений влияния катионов на механические свойства пленок это объясняется образованием пленки мыла данной кислоты с поливалентными катионами.

Применение комплексной методики Кулона-Шютта⁽⁸⁾-Роде, заключающейся для вязких пленок в измерении логарифмического декремента затухания λ и периода колебаний T диска с данным моментом инерции, подвешенного на тонкой вольфрамовой проволоке ($d=0.05$ мм) и помещенного в пленку, сжимаемую барьером на поверхности воды в парафиновой кювете, и в измерении углового смещения диска при закручивании верхнего конца той же нити, когда пленки вели себя как твердые или пластичные, позволило нам исследовать количественно зависимость механических свойств пленок многочисленных веществ от величины площади, приходящейся на молекулу вдоль кривой $F=f(a)$.

Нами подтверждено общее положение, давно высказанное Ребиндером⁽⁹⁾, о том, что механические свойства адсорбционных слоев растут с насыщением монослоя и достигают максимума при полном насыщении. Существование максимума прочности в ненасыщенных слоях, найденное Галмудом и сотрудниками⁽¹⁰⁾, не подтвердилось. Далее найдено, что механические свойства пленок, в основном вязких или упругих, развиваются непрерывно по мере сжатия пленки, возрастая особенно резко при ее переходе в конденсированное состояние. Дальнейшее сжатие насыщенного монослоя в пленках цетилового спирта, арахиновой кислоты ведет к падению вязкости, что объясняется повидимому образованием полимолекулярных ядер—микролинз. Изотерма механических свойств по виду подобна изотерме $F=f(a)$. По мере сжатия пленки резкое повышение механических свойств наступало для пальмитиновой кислоты (в присутствии следов катионов, например Al^{+++}) при 24 \AA^2 , для трипальмитина при 65 \AA^2 ,



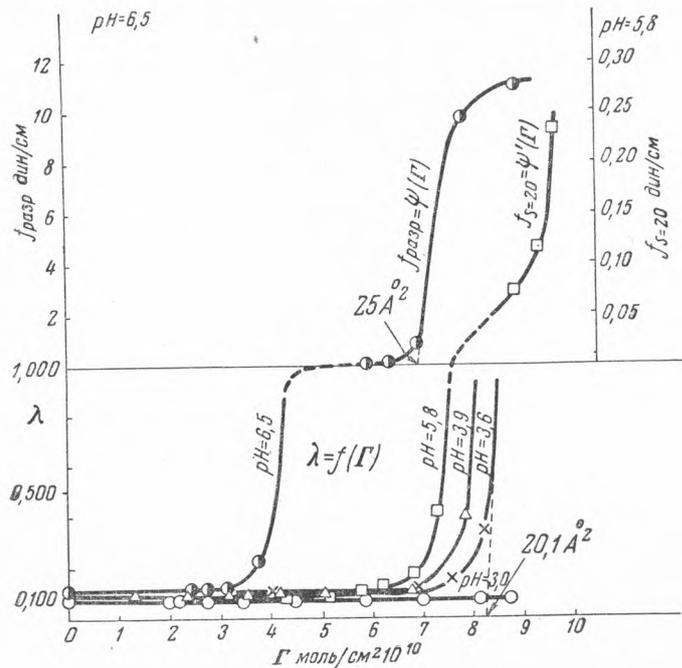
Фиг. 1.

для цетилового спирта при 20.5 \AA^2 . Качественных же изменений механических свойств не происходит на протяжении больших интервалов площадей, т. е. не наблюдается определенных «точек плавления» пленок. В появившейся после того, как эти наши исследования были окончены, работе Майерса и Гаркинса⁽¹¹⁾, работавших аналогичным методом, найдена точка излома, отвечающая пересечению двух прямых, для жидкой и пластично-твердой пленки (в конденсированной области). Из приводимой нами далее схемы фиг. 1 вытекает, что это изменение, соответствующее $pH=3.9$, нехарактерно для излома $F-a$ кривой, так как одни пленки являются вязкими вплоть до разрушения слоя (при $pH=3.6$), а другие—упруго-твердыми ($pH=6.5$) значительно ранее начала подъема кривой $F=f(a)$. Резкое повышение механических свойств при полном уплотнении не влечет за собой качественного перехода из жидкого в твердое состояние.

В соответствии с качественными данными Лангмюра⁽⁶⁾ и Майерса и Гаркинса⁽⁷⁾ нами найдено, что на чистой воде пленка пальмитиновой кислоты остается вязкой вплоть до насыщения, а присутствие следов поливалентных катионов* ведет к возникновению упругих пленок с разрывной прочностью $10-12 \text{ дин/см}$. В этом случае подкисление «подкладки» переводит пленку постепенно из упругой через пластичную в вязкую,

* На важное значение этого фактора нам было любезно указано акад. А. Н. Фрумкин и В. А. Каргиним в связи с появившимися тогда работами Лангмюра⁽⁶⁾ и Майерса и Гаркинса⁽⁷⁾.

а при каждом постоянном значении рН подкладки увеличение концентрации катиона ведет к отверждению пленки. Поэтому одинаковые механические свойства могут быть получены путем одновременного изменения концентрации катионов и ионов водорода. Это явление связано с образованием мыла в монослое. При наличии следов катионов разжижающее действие подкисления подкладки на пленки жирных кислот в основном сводится к предотвращению образования пленки мыла. Для некоторых пленок, особенно в растянутом состоянии, подкисление может оказать и самостоятельное разжижающее влияние. На основании предварительных данных интенсивность действия катионов, т. е. способность их вызывать отверждение слоев, возрастает с увеличением валентности в ряду $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+} < \text{Al}^{3+}$, действие катионов, по видимому подчиняющееся



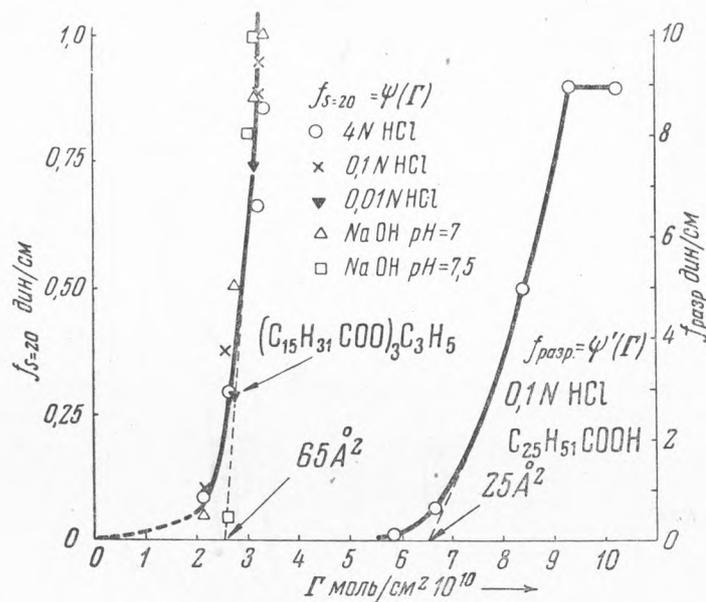
Фиг. 2.

закону действующих масс, соответствует одной общей схеме, но область рН, соответствующая переходу пленки от твердой к жидкой, характерна для каждого катиона.

На фиг. 1 дана схема движений в пленках пальмитиновой кислоты, характеризующая изменение механических свойств этих пленок в зависимости от рН подкладки и степени насыщения пленки. При $\text{pH}=3,0$ логарифмический декремент λ и период колебаний T в пределах ошибок опыта не отличимы от соответствующих значений для поверхности чистой воды. Далее, при переходе к более высоким рН и при достаточном насыщении слоя вязкость его становится измеримой и возрастает (увеличение λ и T), возникает явственная структурность, упруго-вязкое движение, характеризующееся понижением периода $T_2 < T_0$. Вблизи насыщения слоя движение диска становится аperiodическим — раскручивание со скоростью V в зависимости от остаточного угла φ . При $\text{pH}=6,5$ в слоях, близких к насыщению, возникает ясно выраженная прочность на разрыв (упруго-хрупкие пленки со следами пласти-

чности). Это обнаруживается на кривых $S-\varphi$, показывающих смещение диска S в делениях шкалы при оптическом отсчете в зависимости от угла закручивания φ .

На фиг. 2 в нижней части показаны экспериментальные кривые изменения логарифмического декремента затухания в пленках пальмитиновой кислоты на подкладках, содержащих следы поливалентных катионов, например Al^{+++} , при разных рН в зависимости от степени насыщения Γ слоя. В верхней части фиг. 2 левая кривая дает изменение разрывной прочности f дин/см, полученной из кривых деформаций $s-\varphi$; правая кривая дает изменение силы $f_{s=20}$, вызывающей условно выбранную определенную деформацию, соответствующую 20 делениям шкалы. Пунктирные линии,



Фиг. 3.

условно соединяющие кривые $\lambda=f(\Gamma)$ и $f=\psi(\Gamma)$, соответствуют областям насыщения, в которых движение диска является аperiodическим. На фиг. 3 левая кривая дает возрастание деформирующей силы $f_{s=20}$, характеризующей пластичные пленки трипальмитина на различных подкладках (независимость от рН подкладки), правая кривая дает разрывную прочность для пленок церотиновой кислоты на 0.1 n HCl. При удлинении углеводородной цепи в гомологических рядах нами обнаружено постепенное повышение механических свойств с переходом от вязких через пластичные к упругим пленкам; например на 0.1 n HCl пленка пальмитиновой кислоты $C_{15}H_{31}COOH$ является весьма мало вязкой, пленка арахидиновой кислоты ($C_{19}H_{39}COOH$)—высоко вязкой, а пленка церотиновой кислоты ($C_{25}H_{51}COOH$)—упругой с разрывной прочностью порядка 9 дин/см (фиг.3).

В пленке цетилового спирта обнаружено интересное явление, аналогичное синерезису: при старении насыщенного монослоя вязкость сначала сильно растет и затем, достигнув максимума, падает до начального значения. Повторное сжатие (после растяжения) пленки как свежей, так и постаревшей, резко повышает вязкость.

Длина углеводородной цепи в основном определяет состояние, в котором находится пленка, но и природа полярной группы также играет суще-

ственную роль; это сказывается на механических свойствах пленок цетилового спирта и этилпальмитата, ведущих себя как структурно-вязкие жидкости, тогда как вязкость пленки пальмитиновой кислоты чрезвычайно мала. Пленки трипальмитина и цетилстеарата являются пластичными. Пленки олеиновой кислоты, триолеина, холестерина обладают очень малой вязкостью, лежащей в пределах ошибок опыта. При повышении чувствительности прибора применением более тонкой крутильной нити и вместо диска—тонкого кольца, подобно примененному нами для измерения вязкости двусторонних мыльных пленок (см. следующее сообщение этой серии), можно получить количественные данные также и для пленок этих веществ.

Кривые двухмерного давления $F—a$ для указанных пленок с резко различными механическими свойствами, как найдено нами, имеют по Адаму почти одинаковые участки, отвечающие конденсированному состоянию.

Это показывает, что метод измерения механических свойств адсорбционных монослоев может быть использован как самостоятельный метод их исследования, так как он часто лучше отражает специфику строения молекул монослоя.

Лаборатория молекулярной физики
Физического института им. П. Н. Лебедева.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
21 XII 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, ИМЕН, Хим. сер., № 5 (1936); ² J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., **39**, 1848 (1917). ³ N. K. Adam, Proc. Roy. Soc., A, **101**, 452 (1922). ⁴ E. K. Rideal, Surface Chemistry (1930). ⁵ H. Mouquin a. E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., A, **114**, 690 (1927). ⁶ J. Langmuir a. K. B. Blodgett, K.-ZS., **73**, 257 (1935); J. Langmuir a. V. J. Schaffer, Journ. Amer. Chem. Soc., **58**, 284 (1936). ⁷ R. J. Myers a. W. D. Harkins, Nature, **139**, 367 (1937). ⁸ K. Schütt, Ann. d. Phys., **13**, 712 (1904). ⁹ P. Rehbinder u. E. Wenström, K.-ZS., **53** (1930). ¹⁰ Д. Л. Талмуд, С. Суховольская, Н. Лубман, ЖФХ, **2** (1931); ZS. d. Phys. Ch., Abt. A, **151**, 401 (1930). ¹¹ R. J. Myers a. W. D. Harkins, Journ. Chem. Phys., **5**, 601 (1937).