

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

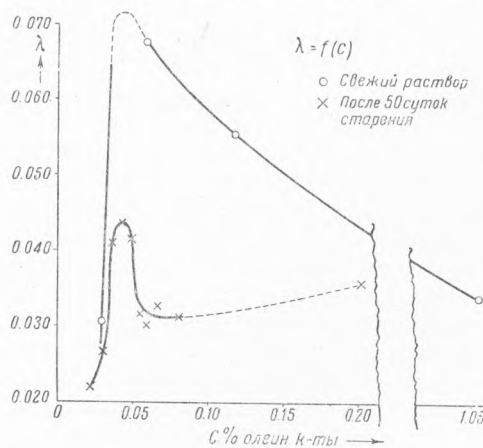
П. А. РЕБИНДЕР, член-корреспондент Академии Наук СССР, и  
А. А. ТРАПЕЗНИКОВ

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК И УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕН**

В связи с нашими исследованиями о роли механических свойств адсорбционных слоев (<sup>1</sup>) в устойчивости пленок, отдельных пузырьков и пены, т. е. в стабилизирующем действии (см. стр. 425, следующее сообщение этой серии), мы предприняли измерения поверхностной вязкости в растворах типичного пенообразователя—олеата натрия. В водных растворах сапонины, дающего еще более устойчивую пену, высокие механические свойства поверхностного адсорбционного слоя, являющегося упруго-хрупким «пленочным студнем», легко измеримы\*; соответствующие измерения для олеата натрия в чистых условиях оказываются затруднительными, так как поверхностная вязкость сравнительно очень мала. Шютт (<sup>2</sup>) пытался измерять поверхностную вязкость в растворах венецианского мыла с глицерином и не обнаружил ее, очевидно вследствие недостаточной чувствительности применявшегося прибора. Возникновение поверхностной вязкости с течением времени он приписал действию углекислого газа. Однако постепенное возникновение повышенной вязкости поверхностного слоя можно приписать также и коллоидному старению раствора олеата натрия в объеме и в адсорбционном слое, т. е. мицеллообразованию—коллоидизации в нем вследствие повышенной концентрации. Для устранения действия CO<sub>2</sub> на растворы и для возможности измерений в течение продолжительного времени нами был сконструирован прибор, позволяющий вести измерения в атмосфере азота или аргона при постоянной температуре. Измерения в таких условиях с колеблющимся вокруг своей оси горизонтальным диском, наполовину погруженным в раствор [т. е. с обычной нашей методикой (<sup>1</sup>)], не обнаружили никакой поверхностной вязкости даже после нескольких суток старения раствора, что подтверждает предположения Шютта о возникновении измеримой в таких условиях поверхностной вязкости лишь под влиянием химического воздействия CO<sub>2</sub> воздуха. Кроме того эти измерения показали нам, что вязкость поверхностных слоев олеата не возрастает значительно при старении. Отрицательный результат измерений в этих условиях связан с тем, что затухание колеблющегося диска в поверхности раствора практически полностью обусловлено объемными свойствами раствора, окружающего диск, при сравнительно малой поверхностной вязкости. С целью уменьшения действия объемных слоев жидкости, маскирующего картину своеобразных меха-

\* При измерениях прочности адсорбционных слоев в водных растворах сапонины нами получены полные кривые деформации до разрыва (см. в следующих сообщениях этой серии).

нических свойств поверхностного слоя, мы разработали методику измерения вязкости в двусторонних пленках водного раствора, образованных между двумя концентрическими горизонтальными кольцами из платиновой проволоки ( $d = 1.0$  мм); внешнее кольцо большего диаметра (6.12 см) укреплено неподвижно, а внутреннее (диаметром 5.39 см), заменяя собой диск, подвешено на крутильной нити и совершает колебания в плоскости пленки. Образование пленки на кольцах производилось опусканием уровня раствора в цилиндрической стеклянной чашке через впаянную в дно трубочку для предотвращения образования пены. Логарифмический декремент затухания  $\lambda$ , в первом приближении пропорциональный вязкости, служит характеристикой механических свойств пленки. Образуя между кольцами колебательной системы пленки раствора, вполне аналогичные пленкам пены, мы измерили кривую  $\lambda = f(c)$  — изотерму вяз-



Фиг. 1.

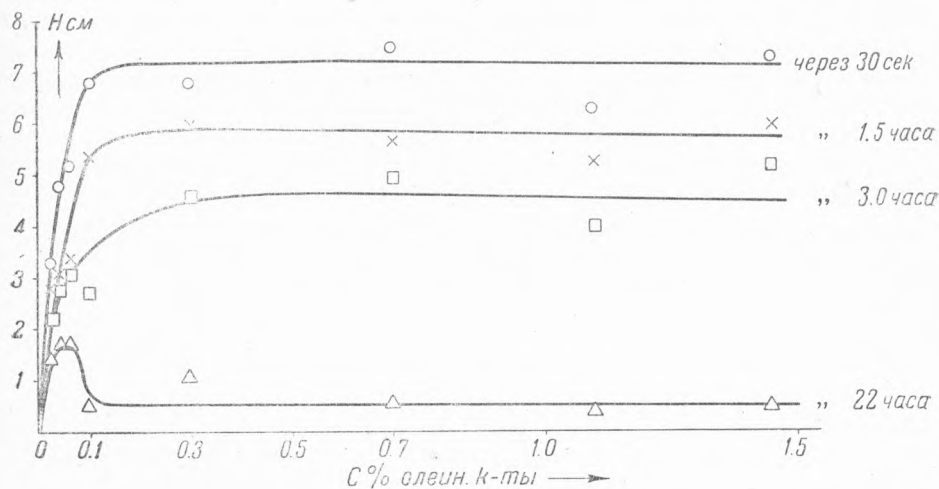
кости пленок для растворов олеата натрия различной концентрации  $c$  (фиг. 1).

Олеат натрия изготовлялся, как это принято в нашей лаборатории (3), омылением чистой олеиновой кислоты чистой щелочью в строго стехиометрических количествах в водной среде на кипящей водяной бане в отсутствии  $\text{CO}_2$ . Измерения производились спустя 2 дня после приготовления исходного раствора  $c = 1.05\%$ , разведением которого готовились растворы меньших концентраций. Растворы подвергались измерениям последовательно от нижней концентрации к высшей, что исключает возможность существенного влияния старения раствора на форму кривой  $\lambda = f(c)$  за время измерений. Промежуток между измерениями растворов крайних концентраций (0.03 и 1.05%) составлял 4 дня (для верхней кривой на фиг. 1). Подобные же измерения, произведенные после 50 суток коллоидного старения исходного раствора (1.05%), также показали, что на кривой  $\lambda = f(c)$  имеется максимум (фиг. 1) в обоих случаях приблизительно при насыщении адсорбционного слоя, при  $c = 0.045 - 0.055\%$ . Общее понижение кривой  $\lambda$  и некоторое изменение ее формы через 50 суток можно отнести за счет продолжительного старения раствора. Промежуток времени между измерениями пленок растворов 0.025 и 0.06% составлял при этом не более 2 дней.

Надо отметить, что вследствие высокой поверхностной активности олеата Na при подобных измерениях вязкости можно предполагать, особенно при неполной центрированности системы, наличие некоторого влияния местных разностей поверхностного натяжения, содействующих

затуханию (кажущаяся вязкость—эффект Марангони)<sup>(4)</sup>. Этот эффект практически отсутствует в наших измерениях вязкости нерастворимых мономолекулярных пленок. Для двусторонних пленок олеата он тоже по видимому весьма мал. На это указывает независимость декремента  $\lambda$  от амплитуды колебаний в широких пределах.

Изотерма вязкости пленок водных растворов олеата натрия  $\lambda=f(c)$  вполне аналогична кривой поверхностной вязкости  $\lambda=f(\Gamma)$  для адсорбционных пленок цетилового спирта в зависимости от степени насыщения (адсорбции). Максимум на изотерме  $\lambda=f(c)$  и дальнейшее падение вязкости пленок при возрастании концентрации по видимому связаны с нарушением однородности в адсорбционном слое и местной коагуляцией под влиянием повышения концентрации в объемной фазе пленки между адсорбционными слоями.



Фиг. 2.

Величины логарифмического декремента  $\lambda$ , измеренные для нескольких пленок из одного и того же раствора, хорошо совпадают друг с другом.

Параллельно с измерением вязкости в пленках растворов олеата натрия мы измеряли пеноустойчивость в тех же растворах в зависимости от концентрации. Пена образовывалась при стандартном встряхивании определенного объема раствора в стеклянном цилиндре. Объем или высота столба пены определялась в зависимости от времени ее существования. Это позволяло определять время коалесценции (разрушения) определенного столба пены  $H$ , т. е. пеноустойчивость<sup>(3)</sup>. Начальный (наибольший) объем пены (пенистость) непрерывно возрастает с концентрацией, достигая постоянного наибольшего значения приблизительно при  $c=0.1\%$ , сохраняющегося постоянным до  $1\frac{1}{2}\%$ . При измерении же объемов пены спустя достаточно долгое время после ее образования между 3 и 22 час. на изотерме-изохроне  $H=\phi(c)$  обнаруживается ясно выраженный максимум объема пены (фиг. 2). Вся изотерма при этом лежит тем ниже, чем больше время измерения. С увеличением времени максимум объема пены становится все более резко выраженным и перемещается к меньшим концентрациям, лежащим для 22 час. в области насыщения адсорбционного слоя (около  $0.04\%$ ). Это показывает, что пеноустойчивость, измеренная для достаточно больших времен существования столба пены, имеет в зависимости от концентрации резко выраженный максимум, совпадая по форме с изотермой вязкости пленок.

Вероятно, что максимум пеноустойчивости при достаточно длительном наблюдении за коалесценцией столба пены переместится к еще меньшим концентрациям, т. е. будет наступать до насыщения адсорбционного слоя—до максимума поверхностной вязкости. Это именно и было найдено для пены, образованной из водных растворов сапонина. При высоких концентрациях саморазрушение столба пены происходит с большей скоростью. Вследствие этого на изотерме пенообразования  $H = \phi(c)$  с возрастанием времени  $\tau$  появляется максимум, постепенно (в течение 3—10 суток) сдвигающийся к малым концентрациям, до насыщения адсорбционного слоя, т. е.  $< 0.15\%$ . Кинетика разрушения пены неодинакова по высоте столба. Разрыв пленок происходит быстрее в верхних слоях пены. Пленки лежащих ниже пузырей большей толщины и существуют дольше вследствие постоянного питания их раствором, стекающим из верхних слоев; нижние пузырьки дольше существуют за счет верхних. Процесс разрушения пузырька, определяющий положение максимума пеноустойчивости при ненасыщенных адсорбционных слоях, связан со своеобразным явлением местного синерезиса в адсорбционном слое (см. об этом ниже в следующем сообщении, стр. 425), протекающим при утоньшении пленки пузырька, т. е. при стекании в ней жидкости. Быстрому утоньшению пленки и возникающему вследствие этого синерезису противодействует гидратация молекул и мицелл в адсорбционном слое.

Лаборатория молекулярной физики.  
Физический институт им. П. Н. Лебедева.  
Академия Наук СССР.  
Москва.

Поступило  
13 I 1938.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. А. Трапезников и П. А. Ребиндер, ДАН, XVIII, № 3, 181 (1938). <sup>2</sup> К. Schütt, Ann. d. Phys., 13, 712 (1904). <sup>3</sup> П. А. Ребиндер и др., Физико-химия моющего действия (1935). <sup>4</sup> Н. Bouasse, Capillarité, phénomènes superficiels (1924).