

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

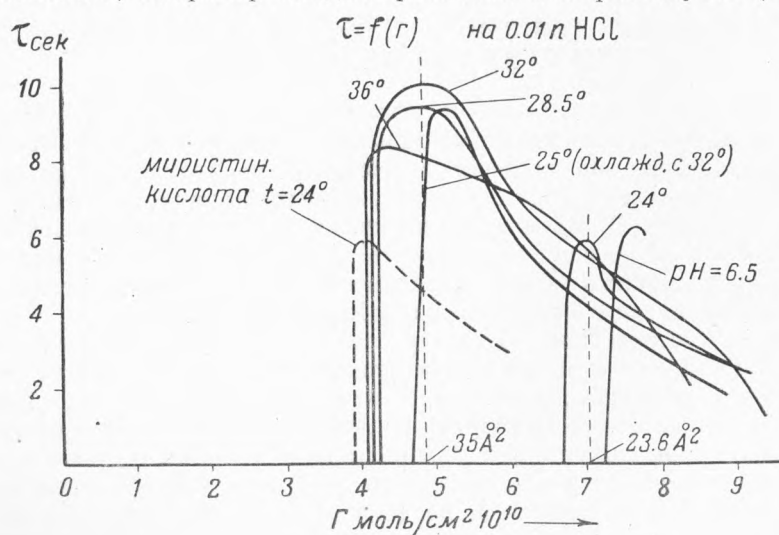
СТАБИЛИЗУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ И ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Параллельно с исследованием механических свойств адсорбционных слоев в зависимости от степени насыщения⁽¹⁾ нами измерялось их стабилизирующее действие по времени существования пузырьков на поверхности воды, покрытой слоями нерастворимых высших жирных кислот, спиртов и эфиров⁽²⁾. Время жизни пузырька под поверхностью воды от момента его образования до момента разрыва пленки в вершине пузырька может служить мерой устойчивости элемента пены и характеризовать стабилизирующее действие адсорбционного слоя⁽³⁾.

Гарди⁽⁴⁾, а затем Талмудом и Суховольской⁽⁵⁾ было обнаружено, что максимальное время существования пузырьков лежит в области ненасыщенных адсорбционных слоев. Наши измерения показали, что действительно этот максимум стабилизирующего действия соответствует неполному насыщению мономолекулярной адсорбционной пленки. Однако в количественном отношении наши измерения не согласуются с предыдущими исследованиями: так например, по данным Гарди стабилизация пузырьков пленкой олеиновой кислоты начинает сказываться и имеет максимум при площади на 1 молекулу $a = 64 \text{ \AA}^2$, тогда как по нашим данным это наступает лишь при $a = 47 \text{ \AA}^2$. Пленка пальмитиновой кислоты при обычной температуре по данным Талмуда стабилизирует пузырьки и дает максимум уже при $a = 50 \text{ \AA}^2$, тогда как наши измерения показали, что это наступает лишь при $a = 24.6 \text{ \AA}^2$, максимум же соответствует $a = 23.6 \text{ \AA}^2$ на кислой подкладке $0.01 n \text{ HCl}$; на чистой воде максимум наступает при еще меньшей площади на 1 молекулу. Пленки же миристиновой кислоты на $0.01 n \text{ HCl}$ стабилизируют пузырьки, начиная с $a = 42 \text{ \AA}^2$ на молекулу. Такое различие между стабилизирующим действием пленок олеиновой, миристиновой и пальмитиновой кислот может быть объяснено, как мы предполагаем, влиянием состояния, в котором находится пленка: первые две кислоты дают жидко-растянутые, а пальмитиновая кислота жидко-конденсированные пленки. В подтверждение этого мы нашли, что стабилизирующее действие пленки пальмитиновой кислоты, переходящей в жидко-растянутое состояние при нагревании до $28-32^\circ$, начинает проявляться в этих условиях также при 41 \AA^2 и обнаруживает максимум при $a = 35 \text{ \AA}^2$ (фиг. 1). Существенная роль состояния, в котором находится адсорбционная пленка, была подтверждена далее результатами, полученными при добавлении холестерина к олеиновой и миристиновой кислотам и к этилпальмитату при образовании пленок. При повышении концентрации

холестерина в смеси, понижающего давление двухмерного пара пленок указанных веществ и переводящего их в конденсированное состояние, стабилизирующее действие падает, и кривые $\tau = \varphi(a)$ — изотермы стабилизации смещаются в сторону меньших площадей $a = \frac{1}{\Gamma N}$. Все кривые $\tau = \varphi(a)$ по их положению на оси абсцисс находятся в соответствии с изотермами двухмерного давления $F = f(a)$, измеренными для тех же веществ Адамом (6). Это дает нам основания считать результаты наших измерений более правильными, чем результаты, найденные предыдущими исследователями. Одновременно с расширением пленки пальмитиновой кислоты при нагревании и благодаря более раннему (по степени насыщения) наступлению стабилизирующего действия, растет и максимальное время существования пузырька: при 24° , $\tau_{\max} = 6$ сек., при 30° , $\tau_{\max} = 10$ сек.

Сравнение стабилизирующей способности пленок, образованных гомологами, может производиться лишь для пленок, находящихся в одинаковом состоянии, например конденсированном или растянутом (expanded

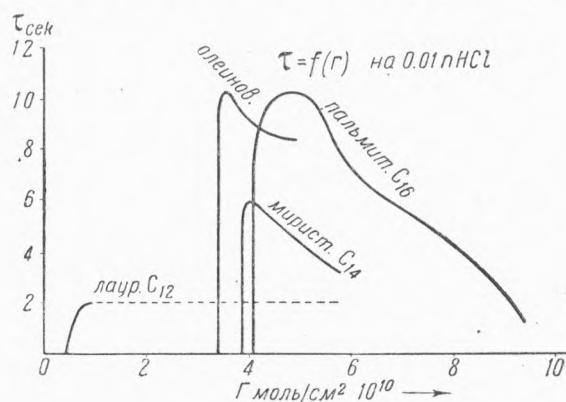


Фиг. 1.

state). Такое сравнение (фиг. 2) для пленок пальмитиновой кислоты при 30° , миристиновой при 24° и лауриновой при 24° , находящихся в жидкорастянутом состоянии (или близком к нему для лауриновой кислоты), показывает, что стабилизирующая способность резко возрастает с удлинением углеводородной цепи молекулы при переходе к более высоким гомологам. Так, для лауриновой кислоты максимальное время существования пузырька $\tau_m = 2$ сек., для миристиновой $\tau_m = 6$ сек. и для пальмитиновой $\tau_m = 10-12$ сек. Предполагалось, что максимум стабилизации пузырьков, лежащий в области ненасыщенных адсорбционных слоев, совпадает с максимумом их механических свойств, например прочности (7). Как мы показали в первом сообщении этой серии (1), механические свойства адсорбционных слоев становятся максимальными всегда при их полном насыщении.

Это показывает, что стабилизирующее действие, т. е. устойчивость пузырьков пены, не определяется одними только механическими свойствами адсорбционного слоя. Это подтверждается также значениями времени существования τ отдельных пузырьков для упруго-хрупкой пленки пальмитиновой кислоты, обладавшей высокой разрывной прочностью порядка $10-12$ дин/см (нанесенной на дистиллированную воду,

содержавшую ничтожные следы поливалентных катионов, например алюминия). В такой пленке значения τ отдельных пузырьков резко распадаются на две группы, из которых большая по числу значений содержит времена жизни, близкие к нулю, а другая—небольшое число высоких значений τ , достигающих 50—60 сек. Для жидких же пленок пальмитиновой кислоты на 0.01 *n* HCl все значения τ порядка 6—12 сек. мало отличаются друг от друга, и такие высокие значения, как 50—60 сек., никогда не встречаются. Подобное расслоение значений τ на две группы в упруго-хрупких пленках объясняется большой хрупкостью пленок и полным отсутствием у них способности к затягиванию разрывов пленки, образующихся при стекании слоев воды в двусторонней пленке пузырька, т. е. весьма малой подвижностью молекул в таких адсорбционных слоях. В жидких адсорбционных пленках, например пленках высших жирных



Фиг. 2.

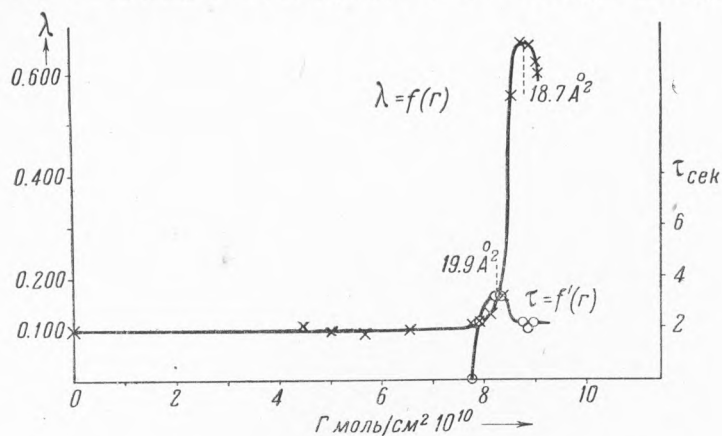
кислот на кислой подкладке, восстановление целостности пленки легко осуществляется, и время существования всех пузырьков примерно одинаково—в среднем больше, чем в упруго-хрупких пленках; в последних единичные, весьма высокие значения τ объясняются крайне прочной структурой данного участка пленки, в котором отсутствуют микротрещины, служащие зародышами разрыва. Такие микротрещины можно представить себе в двухмерных образованиях—твердых пленках по аналогии с микротрещинами и слабыми местами в объемных кристаллах по Смекалу.

Наличие высоких значений τ в упруго-хрупких пленках, а также рост стабилизирующей способности с удлинением цепи молекулы параллельно с ростом механических свойств адсорбционных слоев указывают на значительную роль последних в процессе стабилизации. Вторым необходимым фактором стабилизации является подвижность молекул пленки, т. е. способность к быстрому затягиванию образующихся разрывов или к восстановлению целостности адсорбционного слоя.

Явление разрушения двусторонней пленки, образующей пузырек пены, при постепенном ее утоньшении носит характер резкого синергизиса, т. е. образования дегидратированных агрегатов, скорость обратного распространения которых в пленку и установления термодинамического равновесия меньше, чем скорость разрушения пузырька. Аналогичное объяснение применимо и к жидким пленкам, например олеиновой кислоты, или к парообразно-растянутым пленкам этилпальмитата. Несмотря на отсутствие заметного гистерезиса в двухмерном давлении при растяжении адсорбционного слоя на ванне Лангмюра можно предполагать его наличие в микропроцессе разрушения двусторонней пленки

пузырька, происходящем с большой скоростью. Это подтверждается также и наличием структурной вязкости, т. е. следов упругости у паробразных пленок этилпальмитата, что должно уменьшать подвижность и замедлять затягивание разрывов пленки.

Для устранения возможной неточности при сравнении положения кривых $\tau = \varphi(\Gamma)$ с кривыми роста механических свойств, например поверхностной вязкости, определяемой декрементом затухания λ ($\lambda = \ln \frac{S_{n-1}}{S_n}$, где S_{n-1} и S_n — величины последующих амплитуд), при возрастании степени насыщения адсорбционного слоя Γ , измерения обеих кривых проводились нами одновременно, например для пленок цетилового спирта (фиг. 3). Хотя максимумы этих кривых и отстоят друг от друга только



Фиг. 3.

на $a_1 - a_2 = 1.2 \text{ \AA}^2$, все же и в этом случае вязко-жидких пленок максимум устойчивости наступает до полного насыщения слоя.

Существование максимума стабилизирующего действия до насыщения адсорбционного слоя можно объяснить тем, что стабилизирующая способность появляется лишь, когда пленка становится сплошной (в парообразной области $\tau = 0$), а падение стабилизирующего действия при приближении к насыщению связано с тем, что подвижность молекулы пленки, т. е. способность к быстрому заполнению образующихся при разрывах участков чистой воды, меньше в насыщенном слое, в котором по Лангмюру действуют силы притяжения не только между углеводородными цепями, но и между диполями полярных групп молекул пленки. Установленная нами связь кривых $\tau = \varphi(a)$ и $F = f(a)$ показывает, что исследование стабилизирующего действия адсорбционных слоев может быть с успехом использовано для суждения об их состоянии.

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

Поступило
13 I 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Трапезников и П. А. Ребиндер, ДАН, XVIII, № 3, 181 (1938). ² П. А. Ребиндер, ИМЕН, Хим. сер., № 5, 639 (1936). ³ Е. К. Венстрем и П. А. Ребиндер, ЖФХ, 11, 6, 754 (1931); Koll. ZS., 53, 2, 145 (1930). ⁴ W. Hardy, Journ. Chem. Soc., 127, 4224 (1925). ⁵ Д. Л. Талмуд и С. Д. Суховольская, ЖФХ, 11, 31 (1931); ZS. phys. Chem. A, 154, 277 (1931). ⁶ N. K. Adam, The Physics and Chemistry of Surfaces (1930). ⁷ Д. Л. Талмуд, С. Д. Суховольская и Н. М. Лубман, ЖФХ, 11, 54 (1931); ZS. physik. Chem. A, 151, 401 (1930); Д. Л. Талмуд и С. Е. Бреслер, Поверхностные явления (1934).