

М. КУСАКОВ и А. ТИТНЕВСКАЯ

**СВОЙСТВА ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ НЕВОДНЫХ
ЖИДКОСТЕЙ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 25 V 1940)

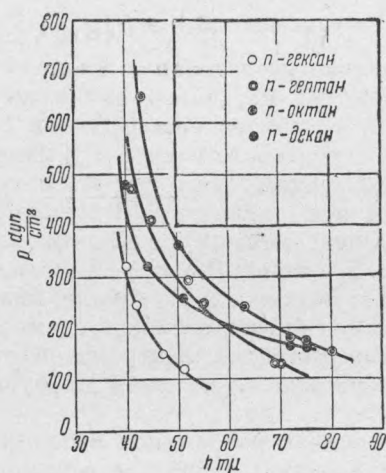
1. В серии предыдущих работ, посвященных исследованию аномальных свойств полимолекулярных слоев жидкостей, изучались смачивающие пленки преимущественно воды и водных растворов электролитов (¹⁻⁶). С помощью визуального микроинтерферометрического метода (^{4, 5}) измерялась толщина h слоя жидкости между пузырьком газа и твердой поверхностью в зависимости от избыточного капиллярного давления P , зависящего от кривизны пузырька, при котором при данной температуре T полимолекулярный слой термодинамически устойчив. Изотермы $P = f(h)_T$ были получены для воды и водных растворов электролитов на слюде, стекле, кварце и алмазе, а также для вазелинового масла чистого и с добавкой олеиновой кислоты на стали. При этом в случае водных растворов электролитов существование P частично могло быть объяснено взаимодействием диффузных ионных слоев (^{7, 8}).

2. В том случае, когда с твердой поверхностью граничит неполярная углеводородная жидкость, на величину P электростатическое взаимодействие диффузных ионных слоев или взаимодействие жестких диполей не может оказывать заметного влияния. Между тем, как это показали уже и ранее опубликованные опыты (^{4, 5, 9}) и в особенности, как доказывают изложенные ниже опыты, и для случая неполярных жидкостей приходится допустить, что действие твердой поверхности простирается вглубь жидкости на сравнительно большое расстояние. Изучение уравнений состояния смачивающих углеводородных пленок, помимо теоретического интереса в связи с выяснением природы самого эффекта, имеет и большой практический интерес в связи с вопросом о природе маслянистости смазочных средств и методами ее количественной оценки. Предположенный (¹⁰) и экспериментально обнаруженный (¹¹) ранее параллелизм между существованием эффекта расклинивающего действия и маслянистостью, оцениваемой по времени, в течение которого при данной нагрузке и скорости тонкий смазочный слой оказывается в состоянии поддерживать пониженное трение, позволяет предположить, что количественной характеристикой маслянистости может служить работа ω образования 1 см² смачивающего слоя жидкости толщиной h , т. е. величина*

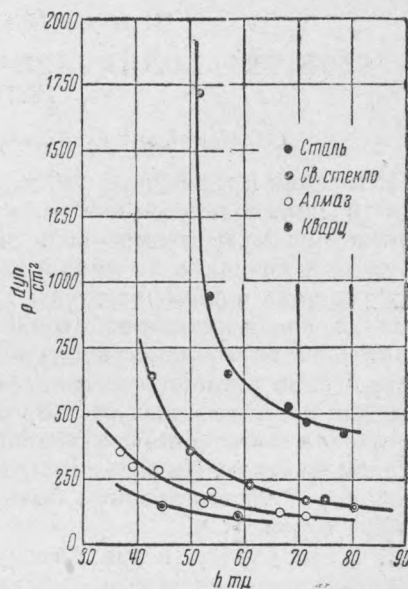
$$\omega = \int_h^{\infty} P dh.$$

* Нижний предел интегрирования h определяется формой кривой $P = f(h)_T$, а также может зависеть от высоты неровностей трущихся поверхностей. Верхний предел интегрирования, строго говоря, должен был бы определяться толщиной смазочного слоя между трущимися поверхностями, однако практически, вследствие недостаточно точной пригонки поверхностей, толщина смазочного слоя не бывает мала и без особых погрешностей его можно принять равным ∞ .

3. На фиг. 1 приведены изотермы $P=f(h)_T$ для различных предельных углеводородов алифатического ряда на свинцовом стекле. При этом для пентана получаются настолько тонкие слои, что применявшаяся методика не позволяла получать надежные значения в этой области*. Из этого графика видно, что по мере увеличения числа m атомов углерода в молекуле (при $P=\text{const}$) h возрастает до некоторого максимального значения, соответствующего 8 или 9 атомам углерода, и потом вновь падает. Действительно, измерения для жидкого парафина (Kahlbaum), представляющего собой в первом приближении смесь предельных углеводородов с относительно большим числом m



Фиг. 1. Изотермы расклинивающего действия полимолекулярных слоев неполярных углеводородов на свинцовом стекле.



Фиг. 2. Влияние твердой подкладки на толщину равновесных полимолекулярных слоев n -октана.

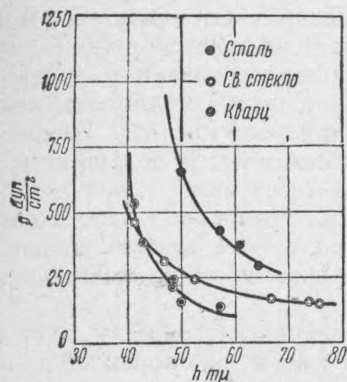
углеродных атомов, подтвердили наличие максимума на кривой $h=f(m)_{T,P}$ в области $m=8-9$. В связи с этим интересно отметить, что в случае старших предельных одноатомных спиртов, начиная с октилового ($m=8$), вообще не удается получить устойчивых смачивающих слоев**. Этим можно объяснить хорошо известный факт резкого различия в смачивании (для старших спиртов почти полное несмачивание) спиртами стекла.

4. На фиг. 2 и 3 изображены изотермы расклинивающего действия для n -октана и n -декана на различных твердых поверхностях. Аналогичная закономерность наблюдается для n -гексана и n -гептана. Из этих графиков видно сильное влияние твердой подкладки на толщину жидких полимолекулярных слоев. Наибольшая толщина наблюдается для металлической поверхности, что существенно в связи с выяснением природы маслянистости смазочных средств. Способность масел образовывать на металлах прочные слои, которые могут, не разрушаясь, выдерживать значительные давления и тем самым предохранять трущиеся поверхности от износа,

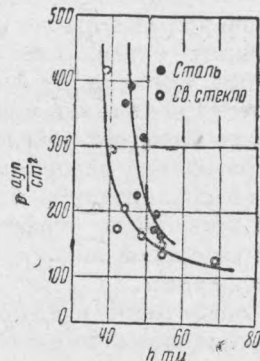
* Нижний предел оптической толщины, который может быть измерен с помощью микроинтерференционного метода при визуальном фотометрировании, соответствует приблизительно 40 мк. Расширение области измерений с параллельным повышением их точности будет достигнуто путем применения чувствительного объективного метода фотометрирования, разрабатываемого одним из нас в настоящее время.

** Для младших спиртов толщина смачивающих пленок сильно зависит от присутствия воды.

понижая вместе с тем трение, в основном определяется расклинивающим действием этих слоев*. Для углеводородов другого строения влияние твердой подкладки выражено столь же резко. В качестве примера на фиг. 4 приведены изотермы для циклогексана на стали и на свинцовом стекле.

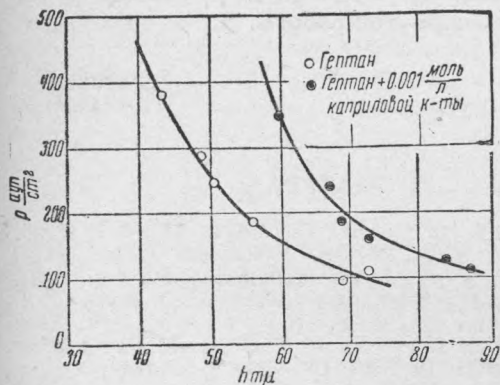


Фиг. 3. Влияние твердой подкладки на толщину равновесных полимолекулярных слоев *n*-декана.



Фиг. 4. Влияние твердой подкладки на толщину равновесных полимолекулярных слоев циклогексана.

Приведенные результаты показывают, что влияние твердой подкладки, повидимому, сказывается наиболее резко в области сравнительно тонких слоев, а в случае стали наблюдается подъем всей кривой как в области



Фиг. 5. Влияние растворенных поверхностно-активных веществ на толщину равновесных полимолекулярных слоев *n*-гептана на стали.



Фиг. 6. Влияние растворенной воды на толщину равновесных полимолекулярных слоев *n*-гептана на свинцовом стекле.

малых, так и в области больших толщин. Таким образом толщина равновесных полислоев жидкости зависит как от природы поверхности (опыты с углеводородами на различных поверхностях), так и от природы жидкости (опыты с различными углеводородами)**.

* При достаточно малых толщинах (порядка 10^{-6} — 10^{-7} см) расклинивающее давление смазочных пленок может достигать очень больших значений (порядка 100—1 000 кг/см²), вполне соответствующих тем, с которыми приходится сталкиваться в смазочной технике.

** Более детальное представление о механизме влияния твердой подкладки (в частности, металлов) можно будет получить на действительно чистой поверхности, например на поверхности ртути, перегнанной в атмосфере водорода. Подобные измерения предполагается осуществить в ближайшее время.

ными углеводородами ряда C_nH_{2n+2} наглядно показывают, что на данной твердой поверхности толщина полислоев зависит от длины молекул жидкости и что, следовательно, роль твердой поверхности сводится к ориентирующему влиянию на прилегающие молекулы жидкости, более резко выраженному в случае сравнительно длинных асимметричных молекул.

5. Добавление небольших количеств поверхностно-активных веществ (например жирных кислот), адсорбирующихся на границе раздела, влияет на толщину слоев, увеличивая ее, как было отмечено и ранее (4, 5). В качестве примера на фиг. 5 показано утолщение полимолекулярного слоя *n*-гептана на стали при добавлении каприловой кислоты. Наибольшее утолщение вызывает добавление олеиновой кислоты. В большинстве случаев образование адсорбционного слоя вызывает наибольшее утолщение в области сравнительно малых толщин. При этом длина цепи молекулы жирной кислоты не играет существенной роли, что, видимо, может быть связано со слабой активностью цепи по сравнению с активностью карбоксильной группы.

6. В заключение следует упомянуть о специальных опытах, поставленных с целью выяснения возможного влияния воды, растворенной в углеводородах, на толщину слоев. На фиг. 6 изображены изотермы для *n*-гептана, специально осушенного и насыщенного водой. Как видно из этого графика, присутствие в *n*-гептане весьма малых следов воды (растворимость воды в *n*-гептане очень мала) не оказывает влияния на толщину его полислоев на свинцовом стекле. Этот результат можно объяснить тем, что молекулы воды не адсорбируются на поверхности стекла, а объемная концентрация воды в гептане слишком мала, чтобы дать сколько-нибудь заметный эффект.

Считаем своим долгом принести благодарность Б. В. Дерягину за ценные указания, сделанные при выполнении этой работы.

Лаборатория тонких слоев
Коллоидно-электрохимического института
Академия Наук СССР

Поступило
29 V 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Дерягин, ЖФХ, 3, 29 (1932); ZS. für Phys., 34, 657 (1933).
² Б. Дерягин, ЖФХ, 5, 379 (1934); Phys. ZS. d. Sowjetunion, 4, 431 (1933);
Б. Дерягин и Е. Обухов, Колл. журн., 1, 385 (1935); Acta Physicochimica
URSS, 5, 1 (1936). ³ Б. Дерягин и М. Кусаков, Изв. Акад. Наук СССР,
сер. хим., 5, 741 (1936). ⁴ Б. Дерягин и М. Кусаков, Изв. Акад.
Наук СССР, сер. хим., 5, 1119 (1937). ⁵ V. Derjaguin a. M. Kussakov,
Acta Physicochimica URSS, 10, 25 (1939); 10, 153 (1939). ⁶ Б. Дерягин,
М. Кусаков и Л. Лебедева, ДАН, XXIII, 690 (1939). ⁷ Б. Дерягин,
Изв. Акад. Наук СССР, сер. хим., 5, 1153 (1937); Acta Physicochimica URSS, 10,
333 (1939). ⁸ V. Derjaguin, Trans. of the Far. Soc., 36, 203 (1940).
⁹ V. Derjaguin, M. Kussakov a. A. Titijewskaja, Trans. of the
Far. Soc., 36, 212 (1940). ¹⁰ V. Derjaguin, Koll. ZS., 69 158 (1934).
¹¹ Б. Дерягин, Н. Заховаева, М. Кусаков, В. Лазарев
и М. Самыгин, Сб. «Трение и износ в машинах», 1, 519 (1939).