

П. М. КРУГЛЯКОВ, Ю. Г. РОВИН, А. Ф. КОРЕЦКИЙ

**ОБ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНОГО
ВЕЩЕСТВА В АДсорбЦИОННЫХ СЛОЯХ НА ПОВЕРХНОСТИ
РАЗДЕЛА ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 I 1972)

Вопреки своему важному значению, свойства монослоев на поверхности раздела жидкость — жидкость (ж — ж) исследованы очень мало по сравнению со свойствами на поверхности раздела жидкость — газ (ж — г). Отмечается, что при переходе от поверхности раздела ж — г к границе раздела вода — органическая фаза (масло) происходит значительное расширение монослоев ⁽¹⁾, ослабление влияния длины цепи на состояние монослоя и увеличение площади на молекулу в насыщенных адсорбционных слоях ⁽²⁾. Относительно ориентации углеводородных радикалов в масле обычные методы исследования монослоев на границе раздела ж — ж ⁽¹⁾ не дают никаких сведений.

Для некоторых малорастворимых п.а.в., способных к образованию оптически черных двухсторонних углеводородных пленок в водной среде (и соответственно устойчивых эмульсий типа вода в масле), оказалось возможным исследовать их ориентацию в насыщенных адсорбционных слоях в черных пленках и на поверхности раздела объемных фаз ж — ж, используя измерение толщин пленок и краевых углов, возникающих в зоне соприкосновения пленок с объемной фазой. Черная углеводородная пленка в водной среде схематически представлена на рис. 1. Рассмотрим очень кратко некоторые свойства такой пленки, необходимые в дальнейшем для интерпретации результатов опытов.

Натяжение черной пленки γ отличается от удвоенного межфазного натяжения σ_{12} на границе объемных фаз. Вследствие этого в зоне соприкосновения пленки с мениском возникает краевой угол θ . Причины возникновения краевых углов в тонких пленках рассматривались в ⁽³⁻⁵⁾. По условиям равновесия $\gamma = 2\sigma_{12} \cos \theta$.

Разница в натяжении $\Delta = 2\sigma_{12}(1 - \cos \theta)$ обычно относительно мала и в черных углеводородных пленках в основном определяется энергией ван-дер-ваальсовского взаимодействия ⁽⁶⁾

$$\Delta \approx A' / 12\pi H^2, \quad (1)$$

где A' — сложная константа Гамакера; H — толщина пленки.

Определение адсорбции п.а.в. Γ_i^F в черной пленке прямым путем затруднено, но можно доказать, что разница между удвоенной адсорбцией на границе раздела объемных фаз Γ_i^S и Γ_i^F $\Delta\Gamma_i = 2\Gamma_i^S - \Gamma_i^F$ очень мала. Кук и др. ⁽⁷⁾ на основании термодинамического анализа пришли к выводу, что $\Delta\Gamma_i$ обычно значительно меньше 1%. На основании экспериментальных измерений краевых углов в углеводородных пленках ⁽⁸⁾ можно дать и более точную оценку $\Delta\Gamma_i$:

$$\Delta\Gamma_i = 2\Gamma_i^S - \Gamma_i^F = - \left(\frac{2\partial\sigma_{12}}{\partial\mu} - \frac{\partial\gamma}{\partial\mu} \right) H \frac{\partial\Pi}{\partial\mu} = - \frac{2\partial\sigma_{12}}{\partial\mu} (1 - \cos \theta) - H \frac{\partial\Pi}{\partial\mu}, \quad (2)$$

где μ — химический потенциал п.а.в., а Π — расклинивающее давление в пленке. Обычно краевые углы в черных углеводородных пленках равны 2–3°, но иногда достигают $\sim 10^\circ$ (^{8, 9}). Таким образом, если бы краевой угол и Π не изменялись с концентрацией п.а.в. в пленке, то максимальная разница $\Delta\Gamma_i$ составляла бы $\sim 1\%$ от τ_i^s .

Из опытов по определению констант Гамакера (⁸) известно, однако, что изменение натяжения в пленке $\Delta = 2\sigma_{12}(1 - \cos\theta)$ хорошо соответствует изменению, определяемому по формуле (1) на основании теоретических констант Гамакера и что $\frac{\partial\Pi}{\partial\mu}$ мало. Поэтому с уменьшением адсорбции краевой угол должен уменьшаться, так что величина $2\sigma_{12}(1 - \cos\theta)$ должна быть практически постоянной, а $2\Gamma_i^s = \Gamma_i^F$.

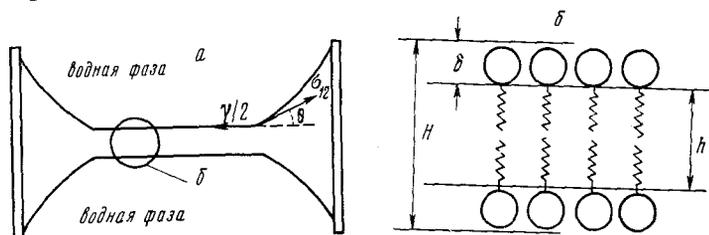


Рис. 1. Черная углеводородная пленки в водной среде. *a* — пленка в капилляре фторопластовой ячейки; *б* — структура черной пленки; *H* — толщина всей пленки; *h* — толщина углеводородной части пленки; δ — толщина слоя полярных групп

Доказать экспериментально, что $2\sigma_{12}(1 - \cos\theta)$ остается строго постоянной при изменении химического потенциала, трудно, так как устойчивые пленки получаются в области, где $\mu \approx \text{const}$. Но даже если величина $2\sigma_{12}(1 - \cos\theta)$ немного изменяется, можно считать, что адсорбция и ориентация молекул в черной пленке и на границе объемных фаз практически одинаковы, так как изменение энергии Δ в любом случае весьма мало по сравнению с общим изменением межфазного натяжения при адсорбции $\Delta\sigma_{12} = 30\text{--}50$ дин/см.

По своей структуре черные углеводородные пленки представляют собой бимолекулярный слой ориентированных молекул п.а.в. с некоторым количеством углеводородной фазы, так что толщина углеводородной части пленки определяется длиной и ориентацией радикала используемого п.а.в. (¹⁰). Подтверждением тому, что в черной пленке углеводородные радикалы противоположных адсорбционных слоев действительно приходят в соприкосновение друг с другом, является постоянство толщины пленки при приложении к ней любой разности потенциалов, при которой пленка еще не разрывается (¹¹). Таким образом, зная толщину углеводородной сердцевины черной пленки и длину радикалов, можно установить ориентацию радикалов в пленке и адсорбционном слое на границе раздела объемных фаз.

Микроскопические углеводородные пленки получали в капилляре фторопластовой ячейки. Устройство и принцип действия ячейки описаны в (⁸). Толщина углеводородной сердцевины черных пленок определялась емкостным способом. Емкость пленки измерялась мостом переменного тока Р-568, падение напряжения на пленке составляло 2–10 мв. Измерения проводили в диапазоне частот, где общая емкость системы остается постоянной (¹⁰). Определяемая таким путем емкость представляет собой емкость углеводородной части черной пленки, так как вкладом полярных групп и двойных электрических слоев в общую емкость можно пренебречь (¹²).

Площадь черной пленки определяли под микроскопом с помощью окуляра с измерительной шкалой. Толщину углеводородной части пленки h рассчитывали по формуле: $h = 8,85\varepsilon / C$, Å, где C — удельная электрическая емкость, $\mu\text{ф}/\text{см}^2$; ε — диэлектрическая проницаемость пленки.

Зависимость толщины черных пленок от природы органической фазы

Органическая фаза	Концентрация ксилана, мол/л	Удельная емкость C , $\mu\text{ф}/\text{см}^2$	Адсорбция * Γ_m , мол/см ²	Диэлектрич. проницаемость пленки, ϵ	Толщина углеводор. части пленки h , Å	Адгезия ** W , эрг/см ²
<i>n</i> -Декан	$5 \cdot 10^{-3}$	0,38	3,71	2,05	48	45,44
ССл	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,47	3,50	2,11	40	53,43
<i>n</i> -Ксилол	$3,75 \cdot 10^{-2}$	0,50	—	2,11	37	63,24
<i>m</i> -Ксилол	$3,75 \cdot 10^{-2}$	0,50	—	2,16	38	63,48
<i>o</i> -Ксилол	$3,75 \cdot 10^{-2}$	0,50	—	2,18	39	66,68
Толуол	$5 \cdot 10^{-2}$	0,56	—	2,13	34	65,18
Бензол	10^{-1}	0,73	2,23	2,06	25	67,32

* Предельную адсорбцию рассчитывали по значениям $(d\sigma/d \ln C)_{\text{max}}$ из изотерм межфазного натяжения.

** Адгезия рассчитана по формуле $W = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}$, где σ_1 , σ_2 — поверхностные натяжения воды и углеводорода; σ_{12} — межфазное натяжение. Поверхностные и межфазные натяжения взяты из (15).

В пленках из предельных углеводородов ϵ во всех случаях приблизительно одинакова, так как значения диэлектрической проницаемости радикалов и углеводородов близки. В ароматических и других углеводородах ϵ определяли на основании состава пленки и объемных значений ϵ радикалов п.а.в. и углеводорода аналогично (13).

Были использованы углеводороды: гептан — эталонный, толуол — особой степени чистоты, остальные — марки х.ч.; п.а.в.: эфир ангидроксилита и стеариновой (ксилан С) и олеиновой кислот (ксилан О)*, моноэфир триэтанолamina и олеиновой кислоты) эмульгатор ФМ)* диглицерид олеиновой кислоты **, эфир пентаэритрита и олеиновой кислоты (пентол)*** и лецитин **** применили без дополнительной очистки.

Удельная емкость черных пленок, полученных из растворов ксилана О, эмульфора ФМ, пентола, диолеина и лецитина в *n*-декане, а также пленок из раствора ксилана О эмульфора ФМ в предельных углеводородах от *n*-гептана до *n*-гексадекана включительно, оказалась равной $0,38 \pm \pm 0,01 \mu\text{ф}/\text{см}^2$, что соответствует толщине 48 Å ($\epsilon = 2,06$) и хорошо согласуется с удвоенной длиной радикала при его вертикальной ориентации ($L_{\text{радикала}} = 46,5 \text{ Å}$). В радикалах с неопредельной цепью (олеиновый остаток) такая ориентация должна сопровождаться деформацией химических связей, смежных с двойной связью (в цис-изомерах). Для ряда других п.а.в. с различными радикалами соответствие толщин черных пленок, полученных из предельных углеводородов, с длиной углеводородной цепи, установлено Хейдоном с сотрудниками ***** (10).

Интересная закономерность в ориентации радикала с неопредельной цепью наблюдается с изменением природы органической фазы. Как видно из данных табл. 1, толщина пленок сильно уменьшается с увеличением адгезии углеводорода к воде (с 48 Å в пленках из *n*-декана до 25 Å в пленках из бензола). Предполагая, что, как и в предельных углеводородах, углево-

* Синтезированы в Научно-исследовательском институте органических полупродуктов и красителей.

** Синтезированы на Львовском химическом заводе.

*** Синтезированы во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетических и натуральных душистых веществ.

**** Фирмы «Мерск».

***** В последних работах этих авторов (13, 14) обнаружено уменьшение толщин черных пленок с увеличением молекулярной массы предельного углеводорода, начиная с додекана, что противоречит данным, полученным теми же исследователями ранее (10).

дородная цепь олеинового остатка вытянута, можно получить угол его наклона α к поверхности раздела: $\sin \alpha = h/2L$. В частности, в бензольных пленках угол наклона составляет $\alpha \approx 33^\circ$.

Опыты по определению толщины черных пленок, стабилизированных ксианом С, показали, что ориентация молекул п.а.в. с радикалами предельного строения в предельных углеводородах вертикальная, а на границе с другими маслами изменяется подобно изменению ориентации олеиновых радикалов.

Использованный в этой работе метод исследования толщины насыщенных адсорбционных слоев и ориентации молекул п.а.в. в них не может быть прямо применен к ненасыщенным адсорбционным слоям, вследствие того, что пленки с такими монослоями неустойчивы. Однако можно предположить, что в разреженных адсорбционных слоях на границе раздела воды с ароматическими и другими полярными углеводородами ориентация цепей должна быть горизонтальной, так как даже в насыщенных адсорбционных слоях угол наклона радикала к поверхности раздела достаточно мал.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
13 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Хатчинсон, Сборн. Мономолекулярные слои, ИЛ, 1956, стр. 187. ² А. Б. Таубман, ДАН, 74, 759 (1950). ³ Б. В. Дерягин, Г. А. Мартынов, Ю. В. Гутоп, Колл. журн., 27, 357 (1965). ⁴ Н. Huisman, K. J. Mysels, J. Phys. Chem., 73, 489 (1969). ⁵ А. Sheludko, Годшник Соф. унив., 62, 47 (1969). ⁶ П. М. Кругляков, Ю. Г. Ровин, А. Ф. Корецкий, Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 2, в. 1 (1972). ⁷ G. M. Cook, W. D. Redwood et al., Koll.-Zs. u. Zs. Polymere, 227, 28 (1968). ⁸ П. М. Кругляков, Ю. Г. Ровин, А. Ф. Корецкий, Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 4, в. 2 (1972). ⁹ D. A. Haydon, J. L. Taylor, Nature, 217, 739 (1968). ¹⁰ J. L. Taylor, D. A. Haydon, Disc. Farad. Soc., 42, 51 (1966); D. A. Haydon, J. Am. Oil Chem. Soc., 45, 230 (1968). ¹¹ Ю. Г. Ровин, П. М. Кругляков, А. Ф. Корецкий, Изв. СО АН СССР, сер. хим., в. 6, 196 (1970); Ю. Г. Ровин, П. М. Кругляков и др., Материалы симпозиума: Биофизика Мембран, Каунас 1971, в. 2. ¹² T. Hanai, D. A. Haydon, J. L. Taylor, J. Theoret. Biol., 9, 278 (1965); C. T. Everett, D. A. Haydon, J. Theoret. Biol., 18, 371 (1968). ¹³ R. Fettiplace, D. M. Andrews, O. A. Haydon, J. Membrane Biol., 5, 277 (1971). ¹⁴ D. M. Andrews, E. D. Manev, D. A. Haydon, Special Disc. Farad. Soc., № 1, 46 (1970). ¹⁵ R. J. Good, E. Elbring, Ind. Eng. Chem., 62, 54 (1970).