

Т. В. Крмоян и Р. К. Погосян

Изучение механизма замедления испарения воды через монослой 1-гексадеканола

Проницаемость монослоев поверхностно-активных веществ, находящихся на поверхности раздела двух фаз, играет важную роль при регулировании массообмена [1]. В этой области за последнее время в центре внимания стоит вопрос об уменьшении испарения воды из водоемов [2].

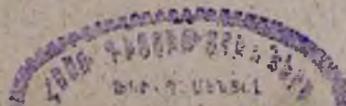
В настоящей работе представлены результаты изучения влияния температуры в интервале 12—60°С на замедление испарения воды через монослой 1-гексадеканола. При этом сделана попытка расшифровать предэкспоненциальный фактор в уравнении проницаемости монослоя и на этом фоне показано, что полученные данные позволяют сделать некоторые важные заключения относительно механизма замедления испарения воды через монослой.

Интерес к 1-гексадеканолу обуславливается тем, что это вещество является основным компонентом большинства депрессоров [3,4,5], легко растекается на поверхности воды от кристаллика и довольно детально изучено как перспективное соединение для торможения испарения воды при различных условиях [6,7].

В 1927 г. И. Ленгмюром и Д. Ленгмюром [8] было открыто, что 1-гексадеканол, в отличие от ряда нерастворимых поверхностно-активных веществ, обладает исключительно высокими защитными свойствами против испарения воды. Далее Ленгмюр и Шефер [9] разработали метод измерения сопротивления испарению на поверхностных весах. Они полагали, что монослой оказывает сопротивление испарению и по аналогии с законом Ома определили его уравнением:

$$q = \frac{д. с. и.}{\sum_i r_i} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (1)$$

где q — скорость испарения, д. с. и. — движущая сила испарения, т. е. разность концентрации водяных паров, а $\sum_i r_i$ — суммарное сопротивление испарению в $\text{сек} \cdot \text{см}^{-1}$, которое определено по расстоянию между поверхностью воды и поглотителем, по коэффициентам диффузии воздуха и поглотителя и по тормозящей способности поверх-



постно-активного вещества, нанесенного на поверхность воды. Рассматривая испарение как проникновение молекул воды через поверхность, занятую сжатым монослоем, авторы полагали, что молекула воды должна провести работу против двухмерного давления монослоя (f), равную fa , где a — поперечное сечение молекул воды. Аналогичная теория была развита Баранаевым [10] и Хейманом [11]. По мнению Баранаева, испарение происходит вследствие флуктуации плотности монослоя, когда открывается проход для молекул воды. Таким образом, скорость испарения через монослой (q_f) можно выразить уравнением:

$$q_f = V e^{-\frac{fN^0a}{RT}} \quad (2)$$

Здесь N^0 — число Авогадро, R — газовая постоянная, T — температура, а V может быть рассмотрена как скорость испарения в чистой поверхности воды (q_w). Экспериментально было показано, что испарение через монослой падает с ростом двухмерного давления [12], однако недостаток уравнения (2) был осознан Ленгмюром, который в работе [9] показал, что силы, действующие против молекул воды, превышают поверхностное давление и носят особый характер.

Количественный ответ был получен лишь в 1956 г. Арчером и Ла Мером [13], которые изучением влияния температуры на испарение воды через монослой жирных кислот показали, что кажущаяся энергия активации процесса равна приблизительно половине теплоты испарения жирных кислот. В 1962 г. Ла Мер совместно с Барнсом [14] изучил высшие спирты и при этом, исходя из теории переходного состояния Айринга [15], вывел следующее уравнение:

$$\frac{1}{r_f} = C e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{E_a + fN^0a}{RT}} \quad (3)$$

где C — предэкспоненциальный фактор, ΔS^* — энтропия активации, r_f — сопротивление испарению, E_a — кажущаяся или экспериментальная энергия активации (э. э. а.) процесса, которая увеличивается с ростом числа метиленовых групп в цепи (приблизительно по $300 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1}$ на каждую группу CH_2).

Таким образом, Ла Мером и его сотрудниками было сделано заключение, что испарение через монослой является одностадийным актом [16] и высота энергетического барьера определяется силой взаимодействия между соседними молекулами монослоя. По данным авторов, однако, сопротивление испарению не зависит от двухмерного давления монослоя жирных кислот, между тем как в случае высших спиртов эта зависимость существует согласно уравнению (3). Это различие объясняется авторами различными состояниями кислот и спиртов на поверхности воды. Относительно этого вопроса в литературе существуют и другие точки зрения [17].

Ли Мер и его сотрудники работали в узком интервале температур (15—27°) и поэтому не могли изучить температурную зависимость E_a . Вероятно, по этой причине они уделили мало внимания вопросу взаимодействия гидрофильных групп 1-гексадеканола с водой, считая даже, что это взаимодействие не изменяет э. э. а. процесса.

Как известно, в литературе имеется ряд указаний относительно взаимодействия 1-гексадеканола с водой, сделанных исходя из данных зависимости равновесного двухмерного давления монослоя от температуры.

Впервые Трапезников [18] обнаружил, что температура плавления 1-гексадеканола на поверхности воды, вследствие сильного взаимодействия с последней, на 3° выше, чем температура плавления трехмерного сухого кристалла, причем, по мнению автора, монослой надо рассматривать как двухмерный гидрат. Было показано, что изменяется не только температура плавления, но также и температура фазовых переходов на поверхности воды. По данным Трапезникова, с увеличением температуры поверхностное давление 1-гексадеканола увеличивается и переходит через сплошной максимум при 30°, который автор называет температурой погружения кристалла в воду [19]. С другой стороны, Бойд и Шуберт [20] обнаружили переход при 49,3° и считали, что до температуры плавления происходит ориентационное предплавление кристалла. Брукс [21], который очень детально изучил поведение монослоя 1-гексадеканола, обнаружил переход при 39,8°; по его данным, двухмерное давление растекания (f_c) 1-гексадеканола линейно увеличивается с ростом температуры в интервале 5—39,8° по эмпирической формуле:

$$f_c = aT - b \quad (4)$$

Как видно, фазовые превращения 1-гексадеканола на поверхности воды носят сложный характер. Сложность явления обнаружена также в объемной фазе; из рентгеноструктурных исследований известно, что 1-гексадеканол существует в трех модификациях [22]. При низких температурах устойчивее β -форма, оси цепей наклонены к плоскости конечных ОН-групп, причем вращение молекул в этом положении невозможно. Две другие модификации, называемые $sub\alpha$ и α , представляют собой вертикально расположенные молекулы, причем они могут свободно вращаться. По-видимому, вращение $sub\alpha$ -формы надо считать в некоторой степени затрудненным, хотя в литературе этот вопрос недостаточно освещен. Известно, однако, что $sub\alpha$ -форма более стабильна при низких температурах и растекается легче на поверхности воды, чем α -форма, которая в объемной фазе считается метастабильной. Согласно Колпу и Луттону [22], превращение $sub\alpha \rightleftharpoons \alpha$ происходит при 43,5 или 45° соответственно при нагревании или охлаждении. Согласно Бруксу [21], при взаимодействии с водой температура превращения понижается до 35,5 или 39,5° в зависимости от температурного режима эксперимента. Бейкер и Смит [23] при изуче-

нии зависимости диэлектрической постоянной β -формы от температуры показали, что это свойство скачкообразно увеличивается при 32,3° и при этом, по-видимому, имеет место ротационное и ориентационное предплавление. Наконец, в литературе есть указание [24], что присутствие 1-октадеканола понижает температуру фазовых переходов 1-гексадеканола даже до 15°.

Очевидно, для выяснения ряда вопросов относительно поведения монослоя 1-гексадеканола при замедлении испарения целесообразно изучение этого явления в широком диапазоне температур, что и является главной целью настоящего исследования. При этом для количественного использования данных нами расшифрован предэкспоненциальный фактор в уравнении (3), исходя из теории переходного состояния Айринга.

Теоретическая часть

Для решения задачи испарения через монослой может быть применен ряд теоретических методов, из числа которых наиболее перспективен метод термодинамики необратимых процессов. Полученные уравнения аналогичны уравнению (3), причем предэкспоненциал может быть идентифицирован, как обратная величина сопротивления испарению с чистой поверхности воды [17]. нас, однако, интересует вопрос расположения молекул в межфазных слоях, и, с этой точки зрения, теория переходного состояния имеет ряд преимуществ. Эта теория была успешно применена Айрингом [15] в случае диффузии в объемной фазе, а также Пеннером [25] и другими авторами при изучении кинетики испарения от чистой поверхности воды в вакууме. По Айрингу, скорость диффузии выражается уравнением:

$$V = -l^2 \frac{dc}{dx} K \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (5)$$

где K — удельная скорость процесса в см^{-1} , dc/dx — градиент концентрации диффундирующих веществ, а l — расстояние между двумя равновесными положениями диффундирующих молекул. При применении (5) для процесса испарения через монослой необходимо определить физический смысл l .

Мы предполагаем определить l как длину среднего свободного пути молекулы воды при переходе через монослой. Как известно, длина среднего свободного пути молекулы в процессах массообмена успешно применена Фуксом [26] и другими авторами [27, 28]. Можно представить, что монослой при массообмене играет двойную роль. С одной стороны, увеличивается высота энергетического барьера, с другой — число столкновений диффундирующих молекул, несмотря на то, что их количество на единицу площади незначительно по сравнению с молекулами поверхностно-активного вещества. Поперечное сечение молекулы воды равно $16,16 \text{ \AA}^2$, а воздуха $10,7 \text{ \AA}^2$, исходя из данных вязкости [29]. Молекулы воды, однако, более сжимаемы, чем

молекулы азота или кислорода, и поперечное сечение воды может понижаться до $4,9 \text{ \AA}^2$, а воздуха—до $8,2 \text{ \AA}^2$ [30а]. С другой стороны, средняя скорость молекул водяных паров выше, чем скорость молекул N_2 , O_2 и др. Следовательно, монослой более проницаем для воды, чем для воздуха, как это экспериментально доказано Бланком, по крайней мере для кислорода и CO_2 [31]. Молекулами воды, таким образом, открываются узкие переходы, куда попадают и молекулы воздуха. В узком пространстве, очертание которого зависит от состояния и структуры монослоя, молекулы воды сталкиваются между собой, с молекулами воздуха и, в основном, с цепями поверхностно-активного вещества. Для простоты мы принимаем эффективный диаметр столкновения метиленовой группы равным диаметру молекулы метана. Согласно кинетической молекулярной теории, длина среднего свободного пути молекулы воды в монослое в присутствии воздуха в общем виде может быть выражена следующим уравнением, исходя из формулы Мелвилл Хьюза [30б]:

$$l_{\text{wat}} = \frac{kT}{\pi^{1/2} P_w d_{ww}^2 + \pi P_a d_{wa}^2 \left(\frac{M_a + M_w}{M_a} \right)^{1/2} + \pi P_f d_{wf}^2 \left(\frac{M_f + M_w}{M_f} \right)^{1/2}} \quad (6)$$

где P_w , P_a и P_f — парциальные давления водяных паров, воздуха и поверхностно-активного вещества, M_w , M_a и M_f — их молекулярные веса, а d_{ww} , d_{wa} и d_{wf} — соответственные диаметрам столкновения, точные величины которых неизвестны, особенно в данном случае, когда как молекулы, так и монослой находятся в сжатом состоянии. Из литературных данных можно приблизительно вычислить среднюю величину диаметра столкновения— $3,55 \pm 0,1 \cdot 10^{-8}$ см для всех молекул в полусжатом состоянии. Вероятность столкновения молекул воды между собой незначительна, а столкновения с молекулами воздуха, хоть и больше, но сравнительно со столкновениями метиленовых групп также незначительна, и ею можно пренебречь. Таким образом, среднюю величину длины свободного пути молекул воды мы приблизительно выражаем:

$$l_{\text{wat}} = \frac{kT}{\pi \bar{P} d^2} \left(\frac{M_f}{M_f + M_w} \right)^{1/2} \quad (7)$$

где $d=3,55 \cdot 10^{-8}$ см, M_f — молекулярный вес CH_2 -группы, равный 14, а \bar{P} — среднее давление монослоя. При применении уравнения (7) к потоку паров воды через монослой надо сделать дополнительное предположение относительно среднего давления в монослое. Допустим, что \bar{P} определяется двухмерным давлением монослоя f . Так как $\bar{P}v = fS$ (v — объем, S — поперечное сечение метиленовой группы), а $S/v = 3/2d$, тогда $\bar{P} = \frac{3}{2} \frac{f}{d}$. Таким образом, из (5) и (7) получаем:

$$q_f = - \frac{dc}{dx} \frac{4k^2 T^2}{9\pi^2 f^2 d^2} \left(\frac{M_f}{M_f + M_w} \right) K \quad (8)$$

Согласно теории переходного состояния, удельная скорость процесса К дается следующим уравнением:

$$K = \frac{kT}{h} K^* = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F^*}{RT}} \quad (9)$$

где K^* носит характер константы равновесия активированного комплекса, а ΔF^* свободная энергия активации процесса, т. е. высота энергетического барьера. С другой стороны, по закону Фика:

$$q_f = - \frac{h_f}{r_f} \frac{dc}{dx} \quad (10)$$

где h_f — толщина монослоя. В данном случае очень удобно говорить об обратной величине сопротивления испарению, которую можно назвать проницаемостью монослоя:

$$\frac{1}{r_f} = \chi_f \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (11)$$

Физический смысл χ_f не что иное, как скорость потока молекул воды через монослой. Из (8), (9), (10) и (11):

$$\chi_f = \frac{4k^2}{9\pi^2 h} \left(\frac{M_f}{M_f + M_w} \right) \frac{T^2}{d^2 f^2 h_f} e^{-\frac{\Delta F^*}{RT}} \quad (12)$$

Если считать, что размер молекул и толщина монослоя незначительно изменяются в зависимости от температуры, то, взяв $h_f = 24 \cdot 10^{-8}$ см, мы получим:

$$\chi_f = \frac{AT^2}{f^2} e^{-\frac{\Delta F^*}{RT}} \quad (13)$$

или

$$\chi_f = \frac{AT^2}{f^2} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \quad (14)$$

где

$$A = \frac{4k^2}{9\pi^2 h d^2 h_f} \left(\frac{M_f}{M_f + M_w} \right) = 2,65 \cdot 10^{-2}$$

Ввиду того, что экспериментально мы измеряем не ΔH^* , а э. э. а.

$$\frac{d \ln \chi_f}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (15)$$

необходимо дать соотношение между χ_f и энтальпией активации проницаемости. Определяем:

$$\frac{d \ln K^*}{dT} = \frac{\Delta H^* - fN^0_a}{RT^2} \quad (16)$$

как предложено Барисом и Ла Мером. Исходя из (9), (13) и полагая, что $f = aT - b$ (см. формулу Брукса), пишем:

$$\ln \chi_f = \ln A + 3 \ln T - 2 \ln (aT - b) + \ln K^* \quad (17)$$

После дифференцирования, учитывая (15) и (16), приходим к соотношению:

$$E_n = \Delta H^* + \left(\frac{f-2b}{f} \right) RT - fN^0_a \quad (18)$$

и, наконец, получаем:

$$\chi_f = \frac{AT^3}{f^2} e^{\frac{f-2b}{T}} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{E_n + fN^0_a}{RT}} \quad (19)$$

Экспоненциал $e^{\frac{f-2b}{T}}$ определяется функциональной зависимостью $f = \psi(T)$, причем знак b имеет важное значение. Зависимость χ_f от f может показаться сильнее, чем это ожидается от чистого экспонен-

циала $e^{-\frac{fN^0_a}{RT}}$, или наоборот, т. е. до независимости проницаемости от двухмерного давления. Таким образом, коллизийная теория испарения показывает, что проницаемость зависит от поверхностного давления в рамках зависимости последнего от температуры. Как видно из (17), для вычисления энтальпии активации проницаемости величины

$\frac{A}{f^2}$ не нужно, хотя это необходимо для оценки ΔS^* и ΔF^* . Ввиду того, однако, что оценка ΔS^* носит относительный характер, любая величина f может быть использована, если она достаточно точна и совместима с $e^{\frac{f-2b}{T}}$.

Экспериментальная часть

Объектом исследований служили два образца: обычный (П) и перекристаллизованный из петролейного эфира (ПП) продукты с одинаковой температурой плавления как в объемной фазе (49,4—49,5°), так и на поверхности воды (52,7—52,8°). Измерения проводились по методу Лангмюра—Шефера [9, 13] на компактном приборе, сконструированном нами, схема которого представлена на рисунке 1. Прибор состоит из четырех частей: 1) Т — термостат с изготовленным из меди углублением для чашки, 2) И — испаритель-чашка, края которой отшлифованы и высота h' калибрована в зависимости от количества воды, 3) С — соединитель из органического стекла, который

свободно, но плотно сидит на краю чашки. Высота h'' точно определена микрометром. 4) А — абсорбционная посуда из органического стекла, дно которой выложено капроновой проницаемой гидрофобной тканью. Как абсорбент был использован LiCl. Температуры поверхностей воды и абсорбента измеряются по методике Арчера и Ла Мери [13] с некоторыми изменениями, причем измерение температуры

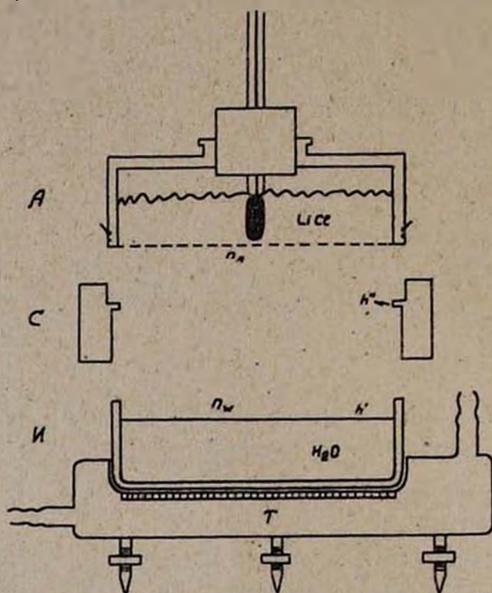


Рис. 1.

воды производится при ее перемешивании после эксперимента. По теории экспериментальной методики можно легко показать, что:

$$\frac{DC_w}{q_w} = \frac{h}{H} + \frac{(b)}{H} \quad (20)$$

$$\frac{D'C'_w}{q_f} = \frac{h}{H'} + \frac{r_f D' + (b)}{H'} \quad (21)$$

где D и D' — коэффициенты диффузии водяных паров, C_w и C'_w — концентрации водяных паров на поверхности воды, h — расстояние между поверхностью воды и абсорбента, (b) — константа, знак которой неизвестен, H и H' — влажность, равная $\frac{C_w - C_A}{C_w}$, где C_A — концентрация

водяных паров на поверхности LiCl. На рисунке 2 приведены данные, полученные при 25° . Из параллелизма кривых видно, что $H = H'$. При колебании температур в пределах $1-3^\circ$ $D \approx D'$ и следовательно:

$$r_f = H \frac{(C'_w q_w - C_w q_f)}{q_w q_f} \quad (22)$$

Кривые показывают, что стационарное испарение происходит в интервале расстояния h от 3 до 8 мм. Арчер и Ла Мер обнаружили, что концентрация паров воды на поверхности LiCl не равна известному значению для моногидрата. По нашим данным, $H = 0,95$, т. е. C_A не-

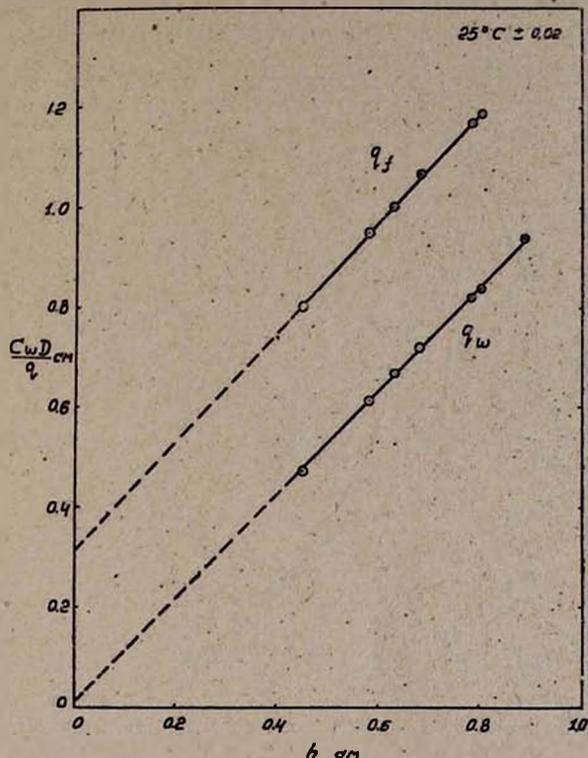


Рис. 2.

значительная величина; причина этого неясна, но, по-видимому, может быть объяснена высокой гидрофобностью и проницаемостью капроновой ткани. Несмотря на то, что прибор целиком находится в воздушном термостате, успех измерения, особенно при высоких температурах, зависит от правильного выбора температурного режима. Поэтому было проведено большое число измерений и взяты средние значения ряда опытов, проведенных при одинаковых условиях. Точность данных $\pm 5\%$ до 35° и около 10% при температурах выше 35° . Монослой создавался путем нанесения на поверхность воды небольших кристаллов. Некоторые измерения проводились также при нанесении монослоя из растворов в петролейном эфире.

Обсуждение

Результаты измерений представлены на рисунках 3 и 4, соответственно для образцов П и ПП. Данные показывают, что проницаемость монослоя, растекшегося от кристаллика, имеет регулярный и нерегулярный характер в зависимости от температуры. Проницаемость

1-гексадеканола нерегулярна, как это видно из рисунков, в температурных пределах $12-20^\circ$ и $40-60^\circ$. В температурном интервале $20-40^\circ$ поведение монослоя более регулярно.

Нерегулярная область проницаемости монослоев. Несмотря на то, что точность измерения лучше при низких, чем при высоких температурах, тем не менее разброс точек сильно выражен при низких

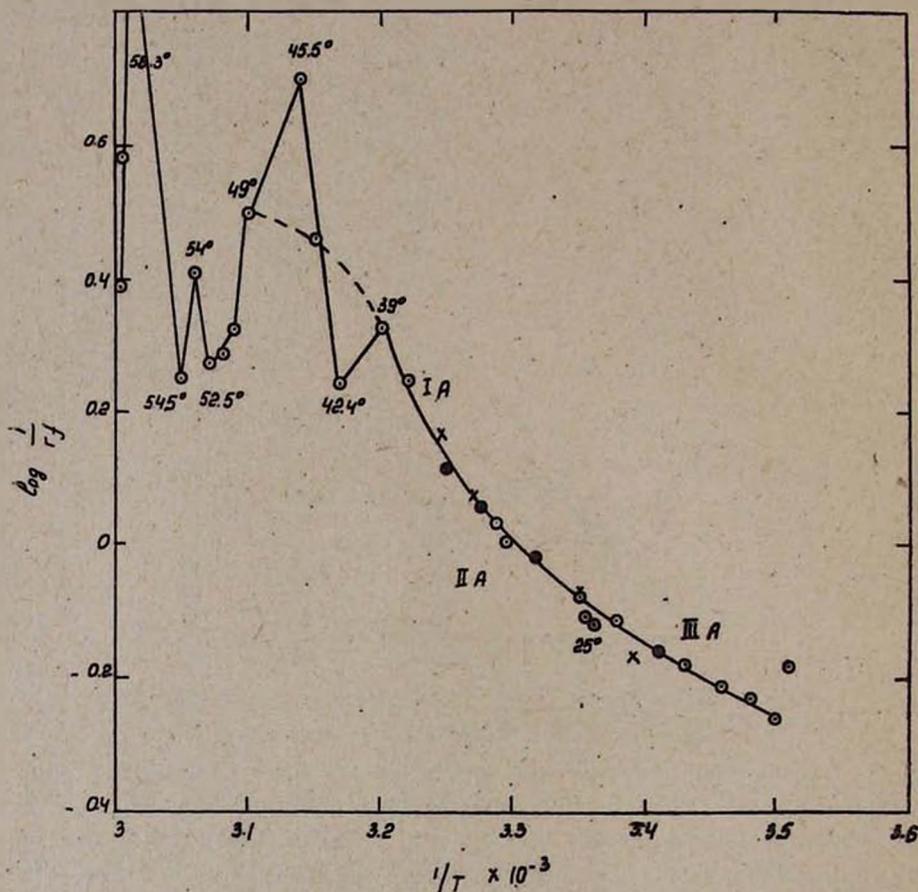


Рис. 3.

температурах, особенно в случае образца ПП, который следовало бы считать более очищенным. Нанесение монослоя ПП раствором в петролейном эфире показало, что при низких температурах кривые $\log \frac{z_1}{r_1} - \frac{1}{T}$ переходят через минимум при 18° и величина площади,

приходящаяся на одну молекулу 1-гексадеканола, имеет особое значение в определении нерегулярного поведения монослоя. По-видимому, нерегулярность может быть объяснена тем, что при низких температурах 1-гексадеканол находится в натянутом состоянии [32] и поэтому его растекание без внешних воздействий затруднено.

Как видно из рисунка, поведение образцов П и ПП мало различается при высоких температурах. Сложность явлений в этой области имеет другую причину. Например, казалось, что кривая на рисунке 3 в интервале температур от 39 до 49° имеет направление, указанное пунктирами, т. е. переход при 39°, а максимум при 49°. Измерения в более узком интервале температур показали, что максимум находится

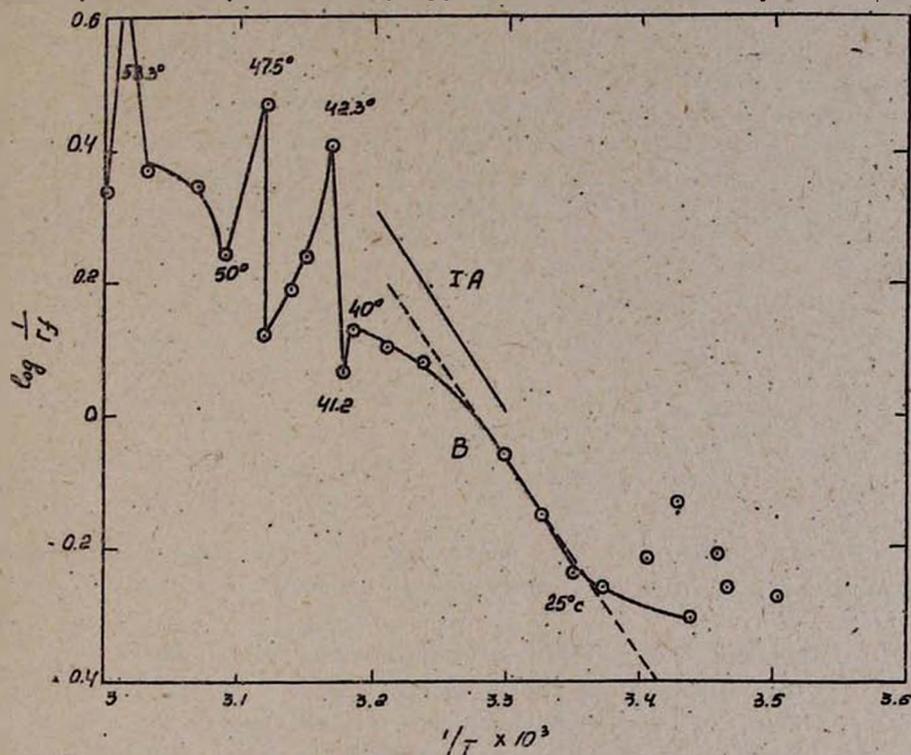


Рис. 4.

при 39°, а переход—при 49° и между ними периодически происходит изменение направления кривой. Поведение монослоев П и ПП более регулярно вблизи температуры плавления на поверхности воды, т. е. 52—54°. Далее, максимум при 58,3° повторяется для обоих образцов. Мы полагаем, что при высоких температурах большую роль играет сложное равновесие между тремя модификациями 1-гексадеканола. Согласно рентгеноструктурным данным, полученным Бентоном [33], хотя температура превращения $\text{sub } \alpha \rightleftharpoons \beta$ равняется 39,5°, $\text{sub } \alpha$ продолжает существовать до 43,7°, а β -форма даже до 46°. Интересно, что воспроизводимые результаты можно получить лишь при строгом поддержании температурного режима до и при измерении. Это говорит о том, что гистерезис играет немалую роль. Очевидно, достижение равновесных условий также имеет существенное значение.

Регулярная область проницаемости монослоев. Некоторые данные о сопротивлении испарению двух образцов представлены в таблице 1.

Надо отметить, что образец ПП по сравнению с П очень легко растекается от кристалла при 25–30°. Далее, как видно из таблицы, ПП показывает лучшие защитные свойства до 40°, несмотря на то, что П растекается легче при 35–40°. На первый взгляд, это кажется неожиданным, но, как будет показано дальше, объясняется особенностью расположения молекул в монослое.

Из рисунков 3 и 4 видно, что в интервале температур 20–40° э. э. а. проницаемости сильно возрастает с увеличением температур. Кривые можно условно разделить на некоторые части. Величины э. э. а. приведены в таблице 2.

Таблица 2

Температурная область в °С	э. э. а. кал·мол ⁻¹	
	II	III
20–25	5610	—
25–30	9350	13460
30–40	13800	5200

Таблица 1

Сопротивление испарению монослоев 1-гексадеканола

t, в °С	Γ , сек·см ⁻¹	
	II	III
20	1,45	—
25	1,20	1,73
27,2	—	1,39
28,3	1,05	—
35,0	1,67	—
35,4	—	0,84
39,0	0,48	—
40,6	—	0,74

Хотя на кривых точек перегибов нет, но сильное изменение наклона наблюдается при температуре вблизи 27° для ПП и 35° для П.

Увеличение э. э. а. проницаемости может быть объяснено тем, что с ростом температуры увеличивается взаимодействие 1-гексадеканола с водой, причем гидрофильные группы погружаются в воду. Данные, полученные на ПП, подтверждают эту точку зрения, как это видно из рисунка 4, где участок IA образца П (э. э. а. 13800 кал·мол⁻¹) почти параллелен кривой ПП (э. э. а. 13460 кал·мол⁻¹). Таким образом, перекристаллизация приводит к сдвигу точки погружения 1-гексадеканола в сторону низких температур, т. е. в данном случае от 35 к 27°. С другой стороны, погружение приводит к легкости распространения, как это наблюдается в эксперименте. Очевидно, увеличение силы взаимодействия ОН-групп 1-гексадеканола с водой должно приводить к уменьшению скорости потока водяных паров через монослой, однако в этих областях проницаемость сильно увеличивается. Компенсирующим фактором, несомненно, является увеличение энтропии системы, а также кинетическая энергия испаряющихся молекул воды. Уравнение (19) позволяет количественно изучить этот вопрос.

Механизм замедления испарения и растекания монослоя из трехмерной фазы. Правильный подход к выбору депрессора требует знания не только абсолютной величины сопротивления испарению и двухмерного состояния монослоя, но также возможности и условий его саморастекания и устойчивости. Следовательно, центральной за-

дией является изучение характера силы взаимодействия данного депрессора с водой. Нами будут сделаны попытки определить величины этих сил, установить их изменения и при этом выяснить ряд вопросов механизма замедления испарения на основании термодинамических функций, вычисленных по уравнению (19), а также известных кристаллохимических данных.

Величины термодинамических функций приведены в таблице 3. Здесь фигурируют также результаты расчетов, сделанные нами из данных Бариса и Ла Мера, полученных на поверхностных весах. Как видно из таблицы, параллельно изменению энтальпии активации проницаемости изменяется энтропия активации, из чего следует, что если в результате взаимодействия с водой увеличивается энтальпия активации, то изменяется расположение молекул в сторону увеличения беспорядочности в разделе двух фаз. Влияние роста энтальпии компенсируется также кинетической энергией испаряющихся молекул воды, что одновременно нейтрализует влияние поверхностного давления согласно функциональной зависимости $f = \psi(T)$.

Таблица 3

Термодинамическая функция проницаемости монослоев 1-гексадеканола при испарении воды, вычисленная по уравнению (19); $b=95,98$ из данных Брукса [21]. ВЛМ — данные Бариса и Ла Мера [14]

Т 1-гексадеканол	293,1		300,1		308,1	
	п	п	пп	ВЛМ	п	пп
$f \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$	38,9	42,1	42,1	42,1	45,8	45,8
$E_a + RT \ln a$	5610	9350	13460	10780	13800	5200
$\frac{\Delta S^*}{R}$ Сс.	$1,03 \cdot 10^4$	$5,14 \cdot 10^4$	$3,55 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^4$	$8,13 \cdot 10^4$	$3,89 \cdot 10^4$
$c = \frac{2,65 \cdot 10^{-2} T^{2e}}{f^2}$	6,86	11,53	11,53	11,53	15,20	15,20
ΔS^*	14,61	25,99	39,26	30,61	40,15	11,08
$T \Delta S^*$	4280	7800	11780	9180	12370	3410
ΔH^*	7900	11490	15600	12920	15800	7200
ΔF^*	3620	3690	3820	3740	3430	3790

Предположим, что по неизвестным причинам (присутствие примеси или кристаллоструктурные особенности) превращение $\beta \rightarrow \text{sub } \alpha \rightarrow \alpha$ в случае ПП происходит при низких температурах, соответственно 27 и 35°, против 35° и выше 39° для образца П. При переходе от β к $\text{sub } \alpha$ получается модификация, которая легко растекается от кристалла, что подтверждается увеличением энтальпии активации проницаемости ΔH^* . Ясно, что взаимодействие ОН-групп $\text{sub } \alpha$ -формы с водой принимает особый характер по сравнению с ОН-группами α -формы. Можно полагать, например, что образуется двухмерный гид-

рат, как считает Трапезников. Энтальпию гидратации $\text{sub } \alpha$ -формы можно определить исходя из собранных Марком [34] данных об энергии взаимодействия радикалов. Энтальпия испарения 1-гексадеканола равна $23800 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1}$, следовательно, для открытия прохода без сублимации 1-гексадеканола требуется $11900 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1}$, а это равно энтальпии активации монослоя, если энергия взаимодействия с водой была равна нулю. Из таблицы 3 видно, что эффективная энтальпия активации $\text{sub } \alpha$ -формы (образец ПП при 27° , П при 35°) равна $15700 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1}$, следовательно, энтальпия гидратации $\text{sub } \alpha$ -формы равна $15700 - 11900 = 3800 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1}$. Она, приблизительно равна энергии водородных связей, но конкретизация характера взаимодействия $\text{sub } \alpha$ -формы с водой невозможна ввиду того, что приблизительно тот же результат можно получить, предполагая образование стехиометрического гидрата $(\text{C}_{16}\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$. Увеличение энтропии активации проницаемости ΔS^* свидетельствует о том, что $\text{sub } \alpha$ -форма в двухмерном S-или LS-состоянии менее упорядочена, чем в объемной фазе, когда, вероятно, вращение $\text{sub } \alpha$ -формы в некоторой степени затруднено [23]. Это заключение подтверждается данными эндотермического растекания монослоя 1-гексадеканола от кристалла при 27° , согласно Трапезникову, и при 35° , согласно Бруксу.

Из таблицы 3 видно, что образец П при 35° менее упорядочен, чем образец ПП при 27° , т. е. при низкой температуре свободная энергия активации $\text{Sub } \alpha$ -формы увеличивается на $390 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1}$ за счет большей упорядоченности, вследствие чего защитные свойства ПП против испарения улучшаются. Надо отметить, что между упорядоченностью и проницаемостью нет абсолютного параллелизма. При 27° образец П (β -форма) более упорядочен, чем образец ПП ($\text{sub } \alpha$ -форма), но этим не повышается высота энергетического барьера вследствие слабости взаимодействия β -формы с водой (энтальпия активации проницаемости $11490 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1}$). Мы видим, что особенность силы взаимодействия $\text{sub } \alpha$ -формы не только обеспечивает растекание монослоя, но, нейтрализуя влияние высокой степени беспорядочности, увеличивает высоту энергетического барьера. Таким образом, образец ПП как с точки зрения защитных свойств против испарения (низкая проницаемость, определенная по ΔF^*), так и способности растекания (гидратация, определенная по ΔH^*) имеет наилучшие показатели в интервале температур от 25 до 30° . Образец Барнса и Ла Мера стоит между П и ПП.

Как было уже отмечено, несмотря на легкость растекания образца П при 35° по сравнению с образцом ПП, последний сохраняет свои высокие защитные свойства против испарения воды, даже до 40° . Это может быть объяснено тем, что при переходе $\text{sub } \alpha \rightleftharpoons \alpha$ образуются модификации 1-гексадеканола, метастабильные в объемной фазе и находящиеся в полном расплавленном состоянии. Однако при растекании на поверхности воды α -форма переходит в S- или LS-двухмерное состояние, которое, согласно Адаму [35], стабильно до 54° и, очевидно,

более упорядочено, чем трехмерное состояние α -формы. Поэтому ΔS^* образца ПП сильно падает при 35° вследствие превращения $\text{sub } \alpha = \alpha$. Понижение энтальпии активации проницаемости при этом происходит потому, что α -форма в объемной фазе находится в предплавленном состоянии. Взяв энтальпию предплавления на поверхности воды, равную $5210 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1}$, из данных Брукса, мы получаем, что энтальпия активации проницаемости α -формы равна $11900 - 5210 = 6690 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1}$. Из таблицы 3 видно, что эффективная энтальпия активации проницаемости образца ПП при 35° равна $7200 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1}$, следовательно, мы получаем $510 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1}$ как значение энтальпии гидратации α -формы, что в несколько раз меньше, чем энтальпия гидратации $\text{sub } \alpha$ -формы. Здесь мы имеем пример того, что при слабом взаимодействии монослоя с водой вследствие высокой упорядоченности увеличивается высота энергетического барьера и понижается проницаемость. Таким образом, мы видим, что не только силы взаимодействия между соседними молекулами поверхностно-активного вещества, но и силы взаимодействия монослоя с водой и степень его упорядоченности действуют совместно и изменяют высоту энергетического барьера.

Исходя из вышесказанного, ожидается понижение ΔH^* в случае образца П при температурах выше 40° вследствие превращения $\text{sub } \alpha \rightarrow \alpha$, показанного пунктиром на рисунке 3. Тот факт, что это явление не наблюдается, может быть объяснен сложностью полиморфизма 1-гексадеканола при высоких температурах [33]. Очевидно, растекание α -формы при этом должно быть экзотермическим процессом. Наши данные для ПП и с этой точки зрения согласуются с данными Трапезникова. В действительности, по своему поведению образец ПП приближается к образцу Трапезникова, а П — к образцу Брукса. Может быть, это совпадение носит случайный характер, но, исходя из того факта, что образцы П и ПП были исследованы нами при одинаковых условиях, по нашему мнению, существующее противоречие данных Брукса и Трапезникова не может быть объяснено неравновесными условиями экспериментов. Если же в данном случае действуют примеси, то, исходя из того факта, что образец ПП был перекристаллизован, было бы близко к истине сказать, что влияние примеси имеет особый характер. Очевидно, легко отделяющиеся примеси в наших условиях определенного влияния не могут оказать [7]. Роль же неотделяющихся примесей, нам кажется, надо рассматривать, главным образом, в рамках кристаллоструктурных особенностей 1-гексадеканола в двумерном состоянии.

Заключение

Из уравнений (12) и (19) видно, что проницаемость монослоя, т. е. скорость потока молекул воды, определяется рядом факторов,

вероятно, связанных между собой. Если предполагать, что двухмерное давление само не является причиной, а лишь эффектом поверхностных явлений [36] и считать изменение молекулярных параметров незначительным, то факторами, которые определяют выбор депрессора, являются: 1) температура, 2) длина цепи, 3) силы взаимодействия между соседними молекулами, 4) силы взаимодействия депрессора с водой, 5) расположение молекулы в монослое.

Учитывая важность температуры испарения и влияние длины цепи, мы видим, что при выборе депрессора решающими являются последние три фактора, которые и определяют высоту энергетического барьера, как количественно показывает настоящая работа. Тот факт, что абсолютная величина изменения ΔF^* невелика, не должен отвлекать нашего внимания ввиду того, что ΔF^* является разницей между двумя цифрами (ΔH^* и $T\Delta S^*$), которые, как мы показали, сильно изменяются в зависимости от температуры и кристаллоструктурных особенностей 1-гексадеканола. Именно поэтому значение, приносимое CH_2 -группами в высоту энергетического барьера, зависит, как показал Блянк [31], от состояния монослоя.

Как известно, при выборе поверхностно-активных веществ особое внимание уделяется соотношению гидрофильных и гидрофобных частей молекулы и двухмерному состоянию монослоя. Этим, однако, задача не может быть решена, даже если определена величина энтропии, потому что выбор практически затрудняется тем, что растекание из кристалла или капелек в двухмерное состояние сопровождается рядом сложных изменений.

Надо обратить внимание на то, что иногда тормозящие свойства монослоя зависят только от метода его нанесения путем сжатия из двухмерного „газообразного состояния“, как в случае жирных кислот, и поэтому состояние монослоя и расположение молекул зависит от внешнего воздействия. С практической точки зрения, однако, упорядоченность не имеет значения, если монослой не растекается от объемной фазы и при этом неустойчив.

Если монослой в основном представляет собой динамическое состояние неуравновешенных молекул при растекании от объемной фазы и в случае жирных кислот механическое воздействие приводит его к статическому расположению агрегации молекул, то в случае высших спиртов можно предполагать, что особенности силы взаимодействия ОН-групп с водой играют ту же роль, что и механическое воздействие, и, по-видимому, этот процесс строго зависит от температуры в том смысле, что энтальпия увеличивается сильнее, чем энтропия. С этой точки зрения, в случае 1-гексадеканола большое значение имеют условия получения $\text{sub}\alpha$ -формы при низких температурах, когда вследствие более высокой упорядоченности монослоя особенность характера взаимодействия ОН-групп 1-гексадеканола с водой дает наибольший эффект как с точки зрения растекания, так и с точки зрения его защитных свойств (образец ПП при 25—30°).

Сущностью этого взаимодействия может быть образование гидратов, хотя, по-видимому, это не является единственной возможностью. Далее, гипотеза образования гидратов 1-гексадеканола не исключает явления предплавления. Наоборот, эти две точки зрения дополняют одна другую.

Необходимая степень упорядоченности монослоя может быть достигнута с помощью ряда факторов, как, например, влияние пластификаторов, которые могут ориентировать молекулы поверхностно-активного вещества так, что они в межфазных слоях будут иметь устойчивое, непроницаемое расположение. Поэтому использование смесей как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения имеет большую перспективу.

В ы в о д ы

На компактном приборе, сконструированном нами, методом Ленгмюра—Шефера изучено влияние температур в интервале 12—60° на замедление испарения воды через монослой двух образцов 1-гексадеканола: обычный (П) и перекристаллизованный (ПП) продукты. Обнаружено, что проницаемость монослоя имеет нерегулярный и регулярный характер в зависимости от температуры. В интервале 20—40° поведение монослоя регулярно, причем образец ПП легко растекается при 25—30° и показывает лучшие защитные свойства до 40°, несмотря на то, что П при 35° растекается легче. Показано, что кажущаяся энергия активации ПП сильно возрастает при 27° и затем падает при 35°, а в случае П энергия активации сильно увеличивается при 35°. Явление объяснено тем, что вследствие фазового превращения $\beta \rightleftharpoons \text{sub } \alpha$ увеличивается взаимодействие 1-гексадеканола с водой, причем одновременно погружается ОН-группа, что и приводит к легкости растекания монослоя.

Предполагая, что расстояние между двумя равновесными положениями диффундирующих молекул воды может быть идентифицировано как длина их среднего свободного пути в монослое, исходя из теории переходного состояния Айринга, введено уравнение:

$$\chi_f = \frac{AT^3}{f^2} e^{\frac{f-2b}{T}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_a + fN^0a}{RT}} \quad (1)$$

где χ_f и f —проницаемость и двухмерное давление монослоя. Расчеты, сделанные с помощью (1) на основании экспериментальных данных температурной зависимости монослоя, соответствуют известным представлениям в рамках сложного полиморфизма 1-гексадеканола, если считать, что перекристаллизация приводит к понижению температур фазовых переходов. Показано, что энтальпия гидратации $\text{sub } \alpha$ -формы намного выше, чем энтальпия гидратации α -формы, и следовательно, лучший показатель ПП при 27° объясняется особенностью ха-

Известия XVI, 2—2

рактера силы взаимодействия ОН-групп с водой. При этом показана также роль упорядоченности монослоя и подчеркнута важность саморастекающихся свойств монослоя при выборе депрессора. Таким образом, сделано заключение, что не только силы взаимодействия между соседними молекулами поверхностно-активного вещества, но также силы взаимодействия монослоя с водой и степень его упорядоченности действуют совместно и определяют высоту энергетического барьера.

Выдвинута точка зрения, что ОН-группа 1-гексадеканола при определенных условиях (sub α -форма) играет ту же роль, что и внешнее воздействие при получении устойчивых монослоев. Сущность особенности воздействия ОН-групп при этом может быть объяснена образованием гидратов, как предположено Трапезниковым, хотя это не является единственной возможностью. Исходя из данных работы, сделано заключение, что необходимая степень упорядоченности монослоя может быть достигнута с помощью ряда факторов, которые могут ориентировать молекулы депрессора в устойчивом, непроницаемом расположении, и поэтому использование смесей перспективно.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 23 II 1963.

Ց. Վ. Գրմայան և Ռ. Կ. Պողոսյան

ՀԵՔՍԱԴԵԿԱՆՈԼ-1-Ի ՄՈՆՈՇԵՐՏԻ ՄԻՋՈՎ ՋՐԻ ԳՈԼՈՐՇԻԱՑՄԱՆ ԴԱՆԴԱՂԵՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Մեր կառուցած մոնոշերտի դիմադրության բացարձակ արժեքը որոշող գործիքի վրա կենսվուր-Շելֆերի արտորոցման եղանակով ուսումնասիրել ենք ջրի գոլորշիացման վրա 12—60°C միջակայքում ջերմաստիճանի ազդեցությունը, օդադրծելով հեքսադեկանոլ-1-ի սովորական (Ս) և վերաբյուրեղացված (ՍՍ) երկու նմուշներ, որոնք ունեցել են նույն հալման կետերը: Իրկչափական վիճակում ևս, ջրի մակերեսում, երկու օրինակները հալվել են նույն ջերմաստիճանում:

Պարզվել է, որ նախած ջերմաստիճանի սահմաններին, մոնոշերտի թափանցելիության փոփոխությունը՝ կախված ջերմաստիճանից, ունենում է կանոնավոր կամ անկանոն բնույթ, ըստ որում 20—40°C միջակայքում շերտերը կանոնավոր են: Բացահայտվել է, որ շերտի թափանցելիության փորձնական ակտիվացման էներգիան աճում է ջերմաստիճանի հետ առանձնապես ուժեղ թափով 27°C-ում ՍՍ-ի համար, իսկ 35°C-ում՝ Ս-ի համար: Այս աճը բացատրել ենք հեքսադեկանոլ-1-ի β ձևի փոխակերպումով sub α ձևի, ըստ որում, sub α ձևի առաջացմանը զուգընթաց ուժեղանում է ջրի հետ արդյունավետ փոխազդեցությունը, ՕՆ խմբերը մխրճվում են ջրի մեջ և մոլեկուլներն արագ ու կանոնավոր տարածվում են մակերեսում: Այսպիսով, վերաբյուրեղացումն իջեցնում է փոխակերպման ջերմաստիճանը, որը, սակայն, հնա-

յալովը չէ բացատրել մաքուր նյութի պարզ պատկերացումով, այլ, հավանաբար, ավելի բարդ, բյուրեղաքիմիական հատկութիւնների փոփոխութիւններով պայմանավորված օտար նյութերի առկայութեամբ:

Լինթարիւլով, որ ջրի մոլեկուլը շերտում մի հավասարակշռութեան դիրքից մյուսին անցնելիս շարժվում է իր միջին ազատ վազքի հետավորութեան չափ, բացահայտել ենք մոնոշերտի միջով գոլորշիացման դանդաղեցման համասարման նախաէքսպոնենցիալ ֆակտորի ֆիզիկական իմաստը և լուսարանել երևութի միխանիզմի մի քանի կարևոր հարցեր, հենվելով կինետիկական անցման վիճակի Ալրինգի դրուժեների և գրականութեան մեջ հայտնի բյուրեղական կառուցվածքի ժանթութիւնների վրա: Յուլյց ենք տվել, որ ջրի հետ CaCl_2 ձևի փոխազդման էնտալպիան մոտ վեց տնդամ ավելի բարձր է, քան α ձևի էնտալպիան: Պարզվում է, որ շերտի թափանցելիութեան ակտիվացման ազատ էներգիան որոշվում է ոչ միայն մակերեսային ակտիվ նյութի միջմոլեկուլային էներգիայով, այլև ջրի հետ հիդրոֆիլ խմբերի փոխազդեցութեամբ և մակերեսում մոլեկուլների դասավորումով: Այսպիսով հիդրատացման վերաբերյալ Տրապեզնիկովի տեսակետը և նախահայտնի մասին Բորդի ու Շուբերտի պատկերացումները համալրում են միմյանց:

Բացահայտելով հեքսադեկանոլ-1-ի OH խմբի դերն ու նշանակութիւնը որոշակի պայմաններում մոնոշերտի (ինքնաստեղծման ու պահպանման պրոցեսում, ցուլց է տրված, թե ինչպես այլ պայմաններում և դիպքերում որոշ նյութերի համատեղ օգտագործումը հեքսադեկանոլ-1-ի և կամ թուլլ ինքնաստարածվող արգելակիչների հետ կարող է նպաստել անթափանց շերտի ստեղծմանն ու պահպանմանը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Vignes, J. Chim. Phys. 57, 980 (1960).
2. И. В. Егвазаров, Изв. АН АрмССР, техн. науки, 15, 13 (1962).
3. R. G. Vines, Australian J. Appl. Sci. 7, 504 (1957).
4. I. K. H. McArthur, K. Durham, Proc. Intern. Congr., Surface Activity, London, 1, 262 (1957).
5. А. Д. Петров, А. А. Трапезников, Г. И. Никитин, В. А. Огарев, ДАН СССР 138, 1395 (1961).
6. W. W. Mansfield, Nature 175, 247 (1955).
7. V. K. LaMer, L. A. G. Aylmore, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 48, 316 (1962).
8. I. Langmuir, D. Langmuir, J. Phys. Chem. 31, 1719 (1927).
9. I. Langmuir, V. J. Schaefer, J. Franklin Inst. 235, 119 (1943).
10. М. Баранков, ЖФХ 9, 69 (1937).
11. А. С. Хейман, ЖФХ 14, 118 (1940).
12. F. Sebba, H. V. A. Briscoe, J. Chem. Soc. 1940, 106.
13. R. J. Archer, V. K. LaMer, J. Phys. Chem. 59, 200 (1955).
14. T. Barnes, V. K. LaMer, Retardation of Evaporation by Monolayers (Symposium. Am. Chem. Soc.), N. Y., 1962, 9.
15. S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, Theory of Rate Processes, N. Y., 1941.
16. M. Blank, V. K. LaMer, Retardation of Evaporation by Monolayers, N. Y., 1962, 50.
17. A. Vignes, J. Chim. Phys. 57, 999 (1960).
18. А. А. Трапезников, ЖФХ 20, 61 (1946).
19. А. А. Трапезников, ЖФХ 19, 228 (1945).
20. G. E. Boyd, J. Shubert, J. Phys. Chem. 61, 1271 (1957).

21. *J. H. Brooks*, Retardation of Evaporation by Monolayers, N. Y., 1962, 256, 262.
22. *D. G. Kolp, E. S. Lutton*, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1229 (1938).
23. *W. A. Baker, C. P. Smyth*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1229 (1938).
24. *R. G. Vines, R. J. Meakins*, C. A. **53**, 17615 (1959).
25. *S. S. Penner*, J. Phys. Chem. **56**, 475 (1952).
26. *Н. А. Фукс*, Испарение и рост капель в газообразной среде. АН СССР, Москва, 1958.
27. *R. C. L. Bosworth*, Transport Processes in Applied Chemistry, London, 1956.
28. *Б. В. Дерягин, С. М. Баканов, Ю. С. Кургин*, ДАН СССР **136**, 1917 (1960).
29. *J. R. Partington*, Physical Chemistry **1**, 857 (1949).
- 30а. *E. A. Moelwyn-Hughes*, Physical Chemistry 1957, 597.
- 30б. То же 1957, 51.
31. *M. Blank*, J. Phys. Chem. **65**, 1698 (1961).
32. *K. Tanaka, T. Seto, A. Watanobe, T. Hayashida*, C. A. **54**, 8209 (1960).
33. *E. J. Benton*, Retardation of Evaporation by Monolayers, N. Y., 1962, 136.
34. *N. Mark*, Physical Chemistry of High Polymeric Systems, N. Y., 1940, 113.
35. *N. K. Adam*, Physics and Chemistry of Surfaces, London, 1941.
36. *D. Derivichian, F. LeChapt*, Bull. Soc. Chim. France **1846**, 486.