

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Т. В. Крмоян и Р. К. Погосян

Влияние примесей полярных и неполярных жидкостей на замедление испарения воды через монослой 1-гексадеканола

Распространена точка зрения, что сопротивление смесей монослоев испарению аддитивно по закону параллельно действующих сопротивлений, причем, даже в случае отклонения от идеальности, менее активный компонент понижает сопротивление более активного компонента [1]. Исключением является поведение монослоя эквимольной смеси 1-октадеканол + 1-гексадеканол при низких поверхностных давлениях, причина которого не выяснена.

Аддитивна также скорость растекания [2], а потому считается, что изменение сопротивления испарению и скорость растекания носят антагонистический характер [3]. В работе [4] нами было показано, что для самопроизвольного образования конденсированных монослоев, обладающих высокими защитными свойствами против испарения воды, большое значение имеет особенность сил взаимодействия ОН-групп 1-гексадеканола с водой. Поскольку при этом добавки могут играть определенную роль в зависимости от их природы и амфипатического соотношения, нам казалось интересным исследовать влияние спиртов, от метанола до 1-додеканола, на защитные свойства 1-гексадеканола. Изучены также две неполярные жидкости: петролейный эфир и бензол, примеси которых, как известно, изменяют двухмерные свойства монослоев жирных кислот [5]. На рисунке 1 показаны кривые температурной зависимости проницаемости\* конденсированных монослоев 1-гексадеканола при поверхностных давлениях в пределах  $42 \text{ дин}\cdot\text{см}^{-1}$ , нанесенного с помощью *n*-пропанола, петролейного эфира и бензола. Кривая *n* представляет

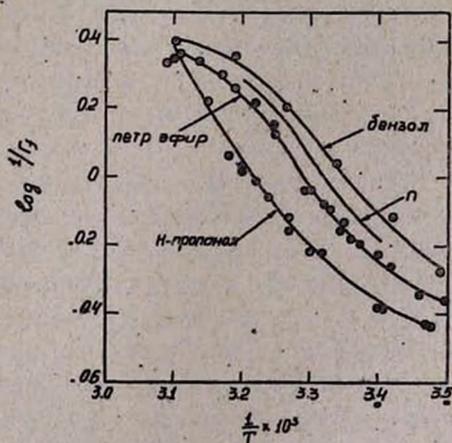


Рис. 1. Влияние температуры на проницаемость конденсированных монослоев 1-гексадеканола, содержащих примеси летучих веществ.

\* Если обозначить сопротивление монослоя испарению символом  $g_f$  в  $\text{сек}\cdot\text{см}^{-1}$ , то обратная величина  $1/g_f = \chi_f$  будет проницаемостью.

монослой, нанесенный из кристаллика 1-гексадеканола. В этом случае кривая нерегулярна в пределах ниже  $20^{\circ}\text{C}$  и выше  $40^{\circ}$  вследствие затруднения растекания и фазовых переходов [2, 4]. Как видно, применение растворителя приводит к более регулярному растеканию монослоев. Далее, в зависимости от их природы, примеси влияют по-разному, причем бензол понижает, а петролейный эфир и, особенно, *n*-пропанол повышают сопротивление 1-гексадеканола. В таблице 1 приведены термодинамические функции проницаемости, вычисленные по теории, изложенной в [4].

Таблица 1

Влияние примесей на свободную энергию ( $\Delta F^{\ddagger}$ ) и энтропию ( $\Delta S^{\ddagger}$ ) проницаемости монослоев 1-гексадеканола

Примеси	Т. в $^{\circ}\text{C}$	$\gamma_j$ проницаемость в $\text{см}\cdot\text{сек}^{-1}$	$\Delta F^{\ddagger}$ кал/моль	$\Delta S^{\ddagger}$ кал/грд·моль
<i>n</i> -Пропанол	27	0,60	3700	15
	35	0,91	3570	38
Петролейный эфир	27	0,77	3530	20
	35	1,47	3440	41
Без примеси	27	0,91	3690	25
	35	1,66	3440	42

При низких температурах понижение проницаемости происходит за счет понижения энтропии в результате нанесения монослоя с помощью растворителя. Увеличение свободной энергии активации намечается при  $35^{\circ}$  лишь в случае *n*-пропанола и достигает примерно 140 кал/моль; при этом энтропия постоянна, независимо от метода нанесения монослоев.

Таким образом, если примесь петролейного эфира приводит к увеличению упорядоченности монослоя, то в случае *n*-пропанола наряду с этим определенную роль играет энергетический фактор (особенности сил взаимодействия между молекулами), что приводит к увеличению высоты энергетического барьера.

Влияние амфипатического соотношения нормальных спиртов от метанола до 1-додеканола графически показано на рисунке 2. Как известно, чистые спирты до 1-додеканола образуют монослой, лишенные защитных свойств против испарения воды; их примеси, однако, изменяют сопротивление монослоя 1-гексадеканола, равное  $1,20 \text{ сек}\cdot\text{см}^{-1}$ . Если низшие гомологи от метанола до бутанола увеличивают  $\gamma_j$  монослоя 1-гексадеканола по 50%, то 1-деканол и 1-додеканол, наоборот, приводят к понижению его в том же порядке. Спирты же, содержащие от 5 до 9 углеродных атомов, не дают заметного эффекта. Существует определенный параллелизм между коллоидными свойствами спиртов в двухмерном состоянии и в объемной фазе в том смысле, что в последнем случае низшие спирты играют пептизирующую роль,

а высшие гомологи образуют смешанные мицеллы с поверхностно-активными веществами [6].

Для правильной оценки явления нами изучена роль последовательности нанесения на поведение смешанных монослоев. Установлено, что поведение 1-додеканола и *n*-пропанола отличаются. При нанесении додеканолового раствора 1-гексадеканола на поверхность воды легко образуется параллельно ориентированный смешанный монослой, состав которого приближается к составу исходного раствора, но содержание менее активного компонента вследствие выжимания медленно уменьшается до определенной величины. Если растворитель—*n*-пропанол, то 1-гексадеканол концентрирован и ориентирован на поверхности воды, а *n*-пропанол—на разделе фаз раствор-воздух. Ввиду большой растворимости в воде *n*-пропанол диффундирует через конденсированный монослой, сжимая его, в результате чего образуется более компактный монослой 1-гексадеканола, содержащий некоторые молекулы *n*-пропанола в „замерзшем“ состоянии.

Очевидно, независимость сопротивления смешанных монослоев от исходного соотношения компонентов вытекает из особенностей двумерных растворов вследствие выжимания, испарения и растворения компонентов. Поэтому явление пептизации в двумерном состоянии надо интерпретировать как равномерную ориентацию молекул поверхностно-активного вещества, содержащего примеси пептизирующего агента. Что же касается смешанного мицеллообразования, то оно представляется просто как параллельно ориентированные молекулы компонентов на поверхности воды. В случае *n*-пропанола отклонение от закона параллельно расположенных сопротивлений может быть объяснено тем, что монослой 1-гексадеканола, содержащий примеси *n*-пропанола, равносителен системе последовательно действующих сопротивлений. Аналогия носит ограниченный характер, так как количественно не отвечает закону Кирхгофа и ее следует понимать с молекулярной точки зрения, исходя из особенностей сил взаимодействия между молекулами, а также из очертания монослоев [7].

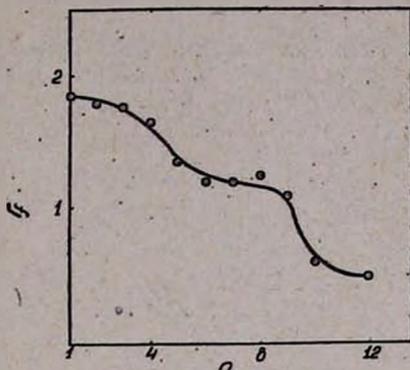


Рис. 2. Изменение сопротивления конденсированных монослоев 1-гексадеканола испарению в зависимости от числа углеродных атомов в цепи примесей первичных спиртов от метанола до 1-додеканола ( $R$ , чистого 1-гексадеканола равно  $1,2 \text{ сек} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. T. Barnes, V. K. La Mer, Retardation of Evaporation by Monolayers, N. Y., 1962, 9.
2. R. N. Shukla, S. B. Kulkarni, M. K. Gharpurey, A. B. Biswas, Indian J. Technol. 1, 141 (1963).
3. I. R. Miller, A. Bavy-Luz, Retardation of Evaporation by Monolayers, N. Y., 1962, 133.
4. Т. В. Крмоян, Р. К. Погосян, Изв. АН АрмССР, ХИ 16, 97 (1963).
5. V. K. La Mer, M. L. Robines, J. Phys. Chem. 62, 1291 (1958).
6. Р. Ф. Сторож, А. Н. Юрженко, Коллоид. журнал 25, 77 (1963).
7. O. Kadem, A. Katchalsky, Trans. Farad. Soc. 59, 1918 (1963).