

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.423.1+539.233

ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ДВУХМЕРНОЕ СОСТОЯНИЕ
 АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ СМЕШАННЫХ ОКТАДЕЦЕНОВ
 НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ

Т. В. КРМОЯН, Р. К. ПОГОСЯН, Э. Б. БОХЯН и А. Г. ВАРДАНЯН

При синтезе β -октадецилоксиэтанола путем реакции 1-хлороктадекана и этиленгликолята натрия в одном случае получилась смесь жидких ненасыщенных углеводородов с довольно высоким выходом. Продукт при нанесении на поверхность воды образовал адсорбционный слой с высокими защитными свойствами против испарения воды при низких температурах.

Известно, что при синтезе моногликолевых эфиров высших спиртов не исключается образование алкенов [1]. Технические смеси первичных спиртов, полученные окислением парафина, также содержат ненасыщенные углеводороды. Так как эти продукты применяются для торможения испарения воды, нам казалось интересным изучить поведение полученного нами ненасыщенного длинноцепочного парафина. Двухмерное состояние поверхностно активных веществ, имеющих в цепи двойную связь, мало изучено. Гидрофильность двойной связи давно известна [2], и структурная особенность монослоев *цис* и *транс* изомеров установлена Гаркинсом [3] на примере олеиновой и элаидиновой кислот. Однако, данных относительно ненасыщенных углеводородов в литературе нет.

Продукт реакции по микроанализу содержит 84,3% С и 14,3% Н, не содержит ОН группы и поглощает Br_2 в количестве примерно 90% от теоретического, рассчитанного для октадецена. В ИК спектре обнаружена интенсивная, отчетливо выраженная полоса при 964 см^{-1} , характеризующая *транс* двойную связь [4]. Эта полоса отсутствует в спектрограммах 1-октадеканола, β -октадецилоксиэтанола и 1-хлороктадекана. Газо-хроматографический анализ показал два очень острых и близких пика и один слабый пик в низкотемпературной области. Предполагалось, что продукт содержит также виниловые эфиры, но в ИК спектре поглощения как концевые $\text{C}=\text{C}$ группы, так и эфирная группа не обнаруживались. Дистиллированный при 6 мм и $150 \pm 2^\circ\text{C}$ продукт имеет показатель преломления 1,449 при 20°C (*транс* 2-октадецен 1,447) и температуру замерзания 10°C (*транс* 2-октадецен $13,2^\circ\text{C}$).

Двухмерное состояние и удельное сопротивление монослоя испарению r_f изучалось с применением свежего продукта, а также после его длительного хранения. Температурная зависимость r_f изучалась на приборе, описанном в работе [5]. На рисунке 1 представлены результаты как для свежего образца (I), так и для образца после 6-месячного хранения (II). Для сравнения приведены также кривые для 1-гексадеканола, 1-октадеканола и β -октадецилоксиэтанола.

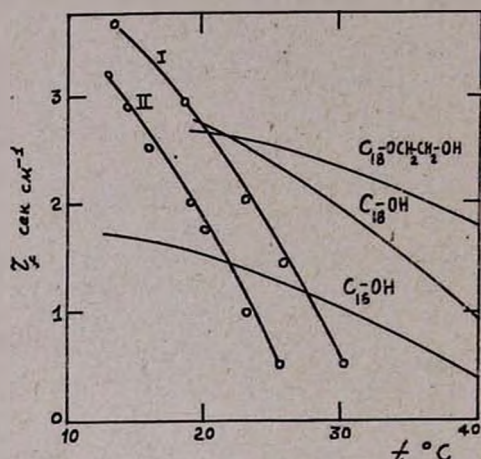


Рис. 1. Влияние температуры на удельное сопротивление монослоя испарению смесей октадеценов (I и II), 1-октадеканола ($C_{18}-OH$), 1-гексадеканола ($C_{16}-OH$) и β -октадецилоксиэтанола ($C_{18}-OCH_2-CH_2-OH$).

Как видно, с увеличением температуры r_f сильно падает. Кривая II показывает, что после хранения защитные свойства образца понижаются, вероятно, в результате окисления по двойной связи. Надо отметить, что после 15 месяцев хранения продукт совсем теряет свои защитные свойства, причем поглощение Br_2 понижается до 70% теоретического количества. Это значит, что лишь 20% компоненты, имевшей двойную связь, поверхностно-активны по отношению к замедлению скорости испарения воды.

Сжатие монослоев изучено на поверхностных весах при 20°C. Поверхностное давление

f измерялось по методу Вилгельми, а r_f — по методу Ленгмюр-Шейфера. На рисунке 2 представлены кривые $f-a$, где a — площадь, приходящаяся на одну молекулу октадецена. Кривая II представляет результаты, полученные на образце, который хранился 6 месяцев, а III — после 15 месяцев хранения. Последний лишен защитных свойств, а значение r_f для образца II показано стрелками в зависимости от f . Можно сказать, что адсорбционный слой смесей находится в жидко-конденсированном состоянии. Как видно из кривой II, предельная молекулярная площадь равна примерно $4 \text{ \AA}^2$, т. е. $1/5$ теоретического значения. Хотя не исключается возможность образования полимолекулярного слоя, но вероятно лишь часть алкенов работоспособна для понижения скорости испарения. Известно, что свободная энергия активации проницаемости монослоя для водяного пара зависит от высоты гидрофобной части молекул, его вертикальной ориентации и компактности [6]. При конструировании модели *транс*- и *цис* октадеценов ясно видно, что в последнем случае вертикальная ориентация и, следовательно, компактность молекул не обеспечи-

вается. В случае *транс*-изомеров, хотя вертикальная ориентация обеспечена, но если двойная связь находится в 3 и 4 положениях, то гидрофобная часть молекулы (14 метиленовых групп) недостаточно длинна. Можно, следовательно, предположить, что работоспособен лишь *транс*-2-октадецен как с точки зрения длины гидрофобной части молекул (16 CH_2 групп), так и его вертикальной ориентации и

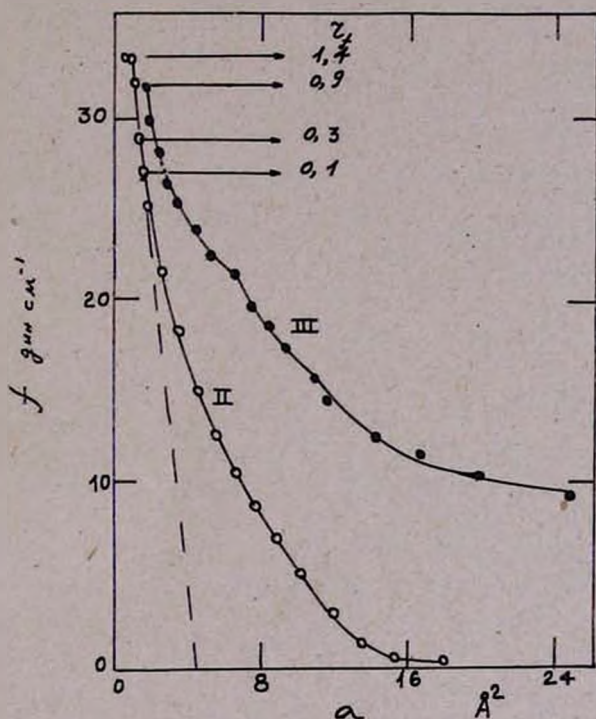


Рис. 2. Двухмерное состояние смесей октадеценов. f — поверхностное давление, a — площадь, приходящаяся на одну молекулу, r_f — удельное сопротивление монослоя испарению для II в зависимости от f (III лишен защитных свойств в результате хранения).

компактности. Вероятно, после хранения происходит окисление *транс*-2-октадецена, а монослой, несмотря на высокое поверхностное давление и содержание других более устойчивых алкенов, лишен защитных свойств (кривая III).

Приведенные выше предварительные результаты показывают интересные свойства поверхностно-активных веществ с двойными связями, требующих дальнейшего систематического изучения на чистых образцах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *T. M. Kurklll, I. F. Goodman, R. H. Ottewill*, Trans. Faraday Soc., 57, 1627 (1961).
2. *J. Langmuir*, J. Am. Chem. Soc., 39, 1848 (1917).
3. *W. D. Harkins*, The Physical Chemistry of Surface Films, New York, 1957.
4. *B. B. Elsner, P. E. M. Paul*, J. Chem. Soc., 1953, 3156.
5. *Т. В. Крмоян, Р. К. Погосян, А. А. Азатян*, Коллоид. ж., 28, 83 (1966).
6. *Т. В. Крмоян, Э. Б. Бохян, Р. К. Погосян*, Арм. хим. ж., 19, 10 (1966).