

Влияние летучих растворителей на сопротивление монослоев высших спиртов испарению

Т. В. Крмоян, Р. К. Погосян и Э. Б. Бохян

Изучено влияние растворителей на сопротивление монослоев 1-гексадеканолола и 1-октадеканолола испарению. Обнаружено, что *n*-пропанол повышает, а бензол понижает сопротивление конденсированных монослоев. Изучена также растекаемость монослоев 1-октадеканолола при 21°, 26° и 31°. Показано, что ход изотерм растекаемости и индукционный период зависят от температуры. При нанесении монослоев с помощью растворителя уменьшается энтропия, а также энтальпия активации проницаемости монослоя. Эти изменения, однако, не компенсированы и, в зависимости от природы растворителя, повышается или понижается свободная энергия активации проницаемости, которая является мерилом компактности монослоя. Примеси растворителей, если они присутствуют в монослое, действуют не по закону аддитивности сопротивления бинарных монослоев, а по принципу изменения упорядоченности и силы взаимодействия между молекулами монослоя. Суммарный эффект приводит к изменению силы отталкивания между группами CH_2 монослоя и диффундирующими молекулами H_2O .

Большинство авторов считает, что при нанесении монослоев неразстворимых веществ на поверхность воды с помощью летучих растворителей последние полностью испаряются и поэтому не влияют на поведение монослоев. Как известно, существует и другая точка зрения: предполагается, что растворитель может изменить агрегатное состояние монослоя [1]. В последнее время этот вопрос исследуется в связи с изучением испарения воды через монослой [2]. Арчером и Ла Мером обнаружено, что удельное сопротивление монослоев жирных кислот изменяется в зависимости от природы растворителей и концентрации растворенного вещества [3]. Эти результаты по существу были подтверждены изучением сжимаемости монослоев [4, 5], причем считается, что бензол адсорбируется монослоем жирных кислот необратимо, а петролейный эфир—обратимо. Как известно, сопротивление бинарных монослоев аддитивно по правилу параллельно действующих сопротивлений [6, 7]. Этот закон использован Арчером и Ла Мером для объяснения действия растворителей. Предполагается, что растворитель, который лишен защитных свойств, занимает хотя и незначительную, но определенную площадь на поверхности воды и поэтому происходит понижение сопротивления монослоя испарению, выражаемое следующей формулой:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - x_2}{r_1} + \frac{x_2}{r_2} \quad (1)$$

где r_{12} — сопротивление монослоя, содержащего x_2 молярную долю растворителя, r_1 — сопротивление монослоя, нанесенного без растворителя, а r_2 — сопротивление чистого растворителя. Как вытекает из (1), а также из логарифмического закона аддитивности [7], r_{12} не может превышать r_1 . Однако, нами показано [8], что, в противоположность сказанному, при применении спирта с низким молекулярным весом в качестве растворителя сопротивление 1-гексадеканола повышается примерно на 50%.

Настоящая работа посвящена изучению влияния полярных и неполярных растворителей на защитные свойства и растекаемость монослоев 1-гексадеканола и 1-октадеканола. На основании полученных результатов сделана попытка выяснить механизм действия летучих растворителей. Задача влияния амфипатичности первичных спиртов является предметом отдельного сообщения [9].

Экспериментальная часть

Использованы два образца 1-гексадеканола, изученные нами ранее [10]: обычный (n) и перекристаллизованный из петролейного эфира (nn). 1-Октадеканол синтезирован С. Г. Агбалия восстановлением очищенной стеариновой кислоты (т. пл. 69°C) с помощью LiAlH_4 . Был применен также образец неизвестного происхождения; оба продукта имели одинаковую т. пл. ($57^\circ\text{--}59^\circ$), а данные сопротивления не отличались в пределах ошибки измерения. Применялись перегнанные n -пропанол, n -гексан, петролейный эфир (т. кип. $35^\circ\text{--}45^\circ$), бензол и дважды дистиллированная вода (рН 5,6 при 25° в равновесии с CO_2). Измерение удельного сопротивления монослоя испарению r_1 проводилось в двух эвапориметрах, один из которых описан в работе [10]. Второй прибор сконструирован по принципу сообщающихся сосудов, что позволяет поддерживать постоянный уровень воды в испарителе. Схема нового эвапориметра показана на рисунке 1. Принципы калибровки приборов и методика измерения r_1 описаны в работе [10]. При прямом нанесении монослоя из трехмерного состояния был использован кристаллик с периметром 3—4 мм. При применении растворителя монослой создавался путем нанесения из микропипетки определенного объема раствора, содержащего прибли-

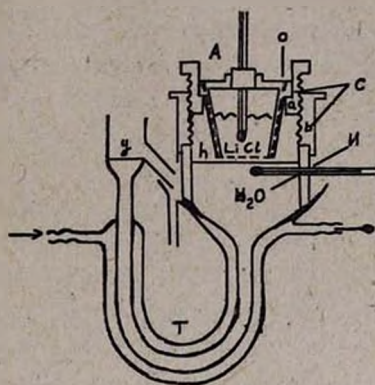


Рис. 1. Схема прибора для измерения удельного сопротивления монослоя испарению. Т — термостатированный сообщающийся сосуд, И — стеклянный испаритель, снабженный вакуум-рубашкой, С — соединитель из органического стекла, состоящий из двух частей a и b , снабженных резьбой для регулирования расстояния h между поверхностью воды и абсорбентом, А — абсорбционная посуда из органического стекла с отверстием o на стенке сбоку для поддержания атмосферного давления на поверхности воды.

зительно 11 мг/мл вещества с таким расчетом, чтобы на поверхности воды был избыток, обеспечивающий максимальное вытеснение растворителя. Поверхностное давление конденсированных монослоев было определено по методу уравнивания кварцевой пластинки при помощи пружинных весов [11].

Обсуждение результатов

Влияние растворителей на удельное сопротивление монослоя 1-гексадеканола испарению. На рисунке 2 изображены значения логарифмов проницаемости $x_j = \frac{1}{r_j}$ монослоя 1-гексадеканола в зависимости от обратной величины абсолютной температуры испарения $1/T$. Кривая 1 представляет данные, полученные при прямом нанесении



Рис. 2. Влияние температуры на проницаемость монослоев 1-гексадеканола, нанесенных из кристаллика, а также из растворов в *н*-пропанол, петролейном эфире и бензоле.

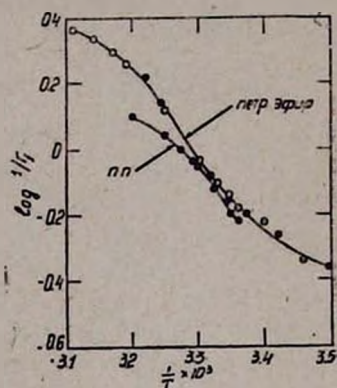


Рис. 3. Влияние температуры на проницаемость монослоя, нанесенного из кристаллика, 1-гексадеканола, перекристаллизованного из петролейного эфира (*пп*), а также из растворов в петролейном эфире.

1-гексадеканола (образец *п*). Как видно из других кривых, при нанесении монослоя с помощью *н*-пропанола r_j повышается. Петролейный эфир, хотя и незначительно, тем не менее также повышает r_j , а бензол — понижает. С другой стороны, *н*-гексан заметного эффекта не оказывает, и поэтому эти данные не представлены на рисунке. На рисунке жирные точки относятся к образцу *пп*, а кружки — к *п*. Следовательно, для данного растворителя поведение этих двух образцов идентично, в противоположность тому, что при прямом нанесении *пп* обладает более высокими защитными свойствами, чем *п* [10]. Казалось бы, что причина этого — присутствие петролейного эфира в 1-гексадеканоле, остающегося после перекристаллизации при низких температурах. Сравнение значения r_j для *пп*, нанесенного прямо из кристаллика и из раствора в петролейном эфире (рис. 3), показывает,

что для первого случая r_f сильно повышается при температуре выше 30° . Следовательно, к увеличению r_f приводит не столько присутствие петролейного эфира, сколько изменение свойств 1-гексадеканола в результате перекристаллизации. Разница в поведении μ и $\mu\mu$ при прямом нанесении из кристаллика может быть объяснена не различием в их чистоте, а изменением кристаллохимических свойств 1-гексадеканола и, вероятно, как предполагалось ранее, понижением температуры превращения форм $sub\alpha \rightleftharpoons \alpha$ от 35° до 27° [10].

Влияние растворителей на растекаемость и сопротивление монослоя 1-октадеканола испарению. Сопrotивление 1-октадеканола изучено при нанесении монослоя с помощью n -гексана [12]. Изучена также эффективность на полевых испарителях монослоя, нанесенного из раствора в керосине [13]. Определена начальная скорость растекания монослоя, нанесенного из кристаллика, причем, установлено, что он растекается очень медленно по сравнению с 1-гексадеканолом [4]. Однако, еще не изучены r_f конденсированных монослоев 1-октадеканола, нанесенного прямо из кристаллика, влияние продолжительности хранения монослоя в равновесии с кристалликом и, наконец, влияние температуры и растворителей.

Как известно, при прямом нанесении 1-гексадеканола, после 5–10 минут r_f достигает максимальной постоянной величины. Новый эвапориметр позволил непосредственным измерением r_f изучить кинетику растекания 1-октадеканола при продолжительности хранения монослоя в несколько суток. На рисунке 4 представлены результаты, полученные при 21° , 26° и 31° . Кривые имеют индукционный период, продолжительность которого увеличивается с падением температуры. Ход кривых также зависит от температуры. Данные показывают, что растекаемость — сложное явление и имеет большое значение для правильного применения монослоев. По результатам данной работы для достижения максимального равновесного значения при прямом нанесении монослоя требуется от 5 до 15 часов (в зависимости от температуры) на испарителе площадью 35 см^2 , если кристаллик имеет периметр 3–4 мм.

На рисунке 5 представлены кривые $r_f - t$ 1-октадеканола (t — температура), снятые через 30 минут после нанесения монослоя прямо из кристаллика (кривая 2). Данные, полученные при продолжительности хранения монослоя в течение 15 часов, представленные в виде стрелки, показывают влияние растекаемости на поведение монослоя. Кривая 1 представляет данные, полученные с 1-гексадеканолом при нанесении монослоя из кристаллика (образец μ). В противоположность

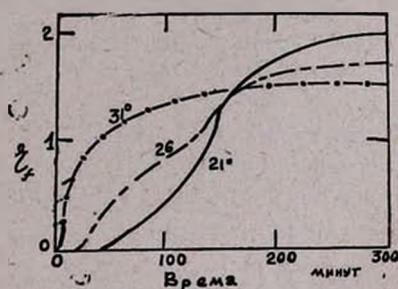


Рис. 4. Растекаемость монослоев 1-октадеканола.

1-гексадеканолу кривая 1-октадеканола проходит через максимум, который исчезает как при продолжительности хранения монослоя 15 часов, так и при его нанесении из растворов в *n*-гексане (2В) и *n*-пропаноле (2А). Таким образом, можно считать твердо установленным, что причиной образования максимума является медленность растекания монослоя. Однако, максимальное значение r_f 1-октадеканола, полученное при прямом нанесении, не достигает значения r_f , полученного при нанесении монослоя с помощью *n*-гексана и, особенно,

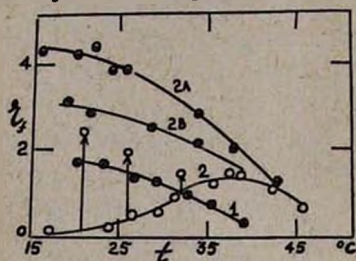


Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления испарению r_f от температуры t для 1-гексадеканола (1), 1-октадеканола, нанесенных из кристаллика (2), а также из растворов в *n*-гексане (2В) и *n*-пропаноле (2А). Стрелки показывают данные кривой (2) после 15 часового хранения монослоя.

n-пропанола (таблица 1). Как эти данные, так и данные для 1-гексадеканола [8] указывают на то, что растворители нельзя считать инертными.

Механизм действия летучих растворителей на защитные свойства монослоев. Как показано в работе [10], проницаемость монослоя может быть выражена формулой

$$x_f = \frac{AT^3}{f^2} e^{-\frac{\Delta F^\ddagger}{RT}} \quad (2)$$

где f — поверхностное давление, T — температура испарения, ΔF^\ddagger — свободная энергия активации, а R — газовая постоянная. A — является параметром, обратно пропорциональным длине ориентированных молекул

поверхностно-активного вещества и среднему газокинетическому диаметру столкновения диффундирующих молекул H_2O . Если диффузия водяного пара через монослой имела место без образования активированного комплекса, то x_f монослоя должно равняться $\frac{AT^3}{f^2}$, что примерно в 1000 раз выше его истинной величины,

как определено экспериментально для 1-гексадеканола. Причина заключается в том, что при переходе в узкое пространство молекулы H_2O приближаются к группам CH_2 и проявляется сила отталкивания, которая определяет ΔF^\ddagger в уравнении (2). Так как сила отталкивания зависит от длины и ширины прохода в монослой, то ΔF^\ddagger можно считать мерилом *компактности монослоя*. С другой стороны $\Delta F^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$. Энтальпия активации проницаемости монослоя ΔH^\ddagger равна силе взаимодействия молекул монослоя между собой и с водой, а энтропия активации проницаемости ΔS^\ddagger пропорциональна вероятности образования активированного комплекса и определяется упорядоченностью монослоя. Изучение изменения этих энергетических параметров позволяет сделать важные заключения относительно механизма действия растворителя.

Таблица 1

Влияние растворителей на r_f монослоя 1-гексадеканола

Температура °C	r_f сек/см			
	нанесенного из кристаллика		нанесенного из раствора	
	через 30 минут	через 15 часов	в <i>n</i> -гексане	в <i>n</i> -пропаноле
21	0,1	2,7	3,3	4,5
26	0,4	1,7	2,5	3,9
31	0,9	1,5	2,0	2,5

ΔF^+ может быть определена по экспериментальным данным f и x_f с использованием уравнения (2). Энтропия активации дана [10] по формуле

$$\Delta S^+ = R \left(\ln \frac{Cf^2}{AT^2} - \frac{f - rb}{b} \right) \quad (3)$$

где C — предэкспоненциальный множитель, а b является эмпирической константой в уравнении $f = aT - b$. $f = \Psi(T)$, строго говоря, не линейно, а b колеблется в пределах $\pm 10-15\%$; поэтому, точность определения $\Delta S^+ \pm 3$ кал/град, $a - \Delta H^+ \pm 800$ кал/моль. Точность же ΔF^+ зависит только от точности измерения f и x_f и равна примерно ± 50 кал/моль. Для расчета ΔF^+ монослоев, нанесенных из раствора, в работе [8] было использовано значение f , которое на 2—3 дин/см выше значения f , полученного при нанесении монослоя из кристалликов. Так как в первом случае с течением времени f падает, то в настоящей работе, используя среднюю величину f , $\frac{AT^2}{f^2}$ была принята постоянной для данного монослоя независимо от метода нанесения. Результаты расчетов приведены в таблице 2, откуда можно сделать следующие заключения:

1) ΔF^+ 1-октадеканола равно 4250 кал/моль, а 1-гексадеканола — 3660 кал/моль при 27°. Следовательно, ΔF^+ для CH_2 группы равно 295 кал/моль. Расчеты, сделанные исходя из величины кажущейся энергии активации E'_a , дают 240 кал/моль. Этот результат указывает на то, что уравнение (2) достаточно правильно отражает механизм проницаемости монослоев. Дополнительным подтверждением уравнения (2) и расчетов является то, что если экстраполировать ΔF^+ до 1-додеканола, то получается x_f этого спирта, равное 9 см/сек, т. е. 1-додеканол практически лишен защитных свойств, что соответствует экспериментальным данным [9].

2) При нанесении монослоя из растворов ΔS^+ и ΔH^+ понижаются, причем происходит как увеличение, так и уменьшение ΔF^+ проницаемости в зависимости от природы растворителя. Растворитель.

Таблица 2

Энергетические параметры проницаемости монослоев высших спиртов в отношении к водяному пару

	1-гексадеканол								1-октадеканол					
	из кристаллика		из растворов в						из кристаллика*		из растворов в			
			н-пропаноле		петролейном эфире		бензоле				н-пропаноле		н-гексане	
Температура °C	27	35	27	35	27	35	27	35	21	40	21	40	21	40
f дин/см	42	46	42	46	42	46	42	46	33	37	33	37	35	35
x_f см/сек	0,91	1,54	0,59	0,91	0,77	1,43	1,11	2,0	0,37	0,69	0,22	0,53	0,30	0,62
E_a кал/моль	9350	13800	6130	12700	7340	13800	7260	12310	9700	24800	2500	11300	3000	10,000
C см/сек	$5,9 \cdot 10^8$	$8,1 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^8$	$9 \cdot 10^8$	$3,9 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^8$	$8,1 \cdot 10^8$	$5,6 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^{17}$	19	$4 \cdot 10^7$	62	$1,7 \cdot 10^7$
ΔF^{\ddagger} кал/моль	3660	3370	3920	3690	3770	3410	3600	3210	4310	4180	4620	4340	4400	4240
ΔS^{\ddagger} кал/град	26,8	40,6	16,3	40,4	23,2	42,2	19,9	36	28,5	75	3,3	31,2	5,7	29,4
ΔH^{\ddagger} кал/моль	11730	15910	8830	16170	10750	16450	9590	14340	12720	27740	5590	14110	6080	19230
K_0			+7,1%	+9,5%	+3%	+1,2%	-1,6%	-4,6%			+7,2%	+3,8%	+2,1%	+1,4%

* При 27 ΔF^{\ddagger} 1-октадеканаола 4250 кал/моль.

играет двойную роль, понижает силы межмолекулярного взаимодействия в разделе фаз и увеличивает растекаемость монослоя. С другой стороны, он увеличивает упорядоченность монослоя. Суммарный эффект приводит к понижению или повышению компактности монослоя. По мнению Дервишяна, вращение CH_3 групп вокруг $\text{C}-\text{C}$ связи в цепи приводит к изменению длины цепи и поперечного сечения молекул, ориентированных на поверхности воды. Растворитель, изменяя силы межмолекулярного взаимодействия, может приводить к вращению CH_3 групп. Далее, как было отмечено в начале настоящего сообщения, он может изменить агрегатное состояние монослоя [1]. Наконец, молекулы растворителя при переходе через монослой сжимают последний [9]. Так как способ сжатия может изменить состояние и структуру монослоев [16], то, очевидно, компактность также изменится. Эти три фактора совместно изменяют силы отталкивания при переходе молекулы H_2O и поэтому значение ΔF^\ddagger является очень характерным для монослоя. В таблице 2 приведено процентное изменение ΔF^\ddagger в результате нанесения монослоя с помощью растворителей (K_0). Из этих данных видно, что при комнатной температуре *n*-пропанол увеличивает компактность 1-гексадеканола и 1-октадеканола на 7%, а петролейный эфир и гексан — на 3%; бензол понижает компактность 1-гексадеканола на 1,5%. Влияние *n*-пропанола равносильно увеличению высоты ориентированных молекул 1-октадеканола на одну CH_2 группу при одновременном росте растекаемости больше, чем в 200 раз.

В заключение следует отметить, что некоторые молекулы растворителя, вероятно, остаются в монослое во втиснутом виде. Эти примеси, однако, действуют не по закону аддитивности, а по принципу изменения компактности монослоя, причем свободная энергия активации проницаемости также не аддитивна, а повышается или понижается в зависимости от природы растворителя. Вероятно, важную роль играет не столько присутствие примесей, сколько метод их внесения в монослой.

Институт органической химии

АН АрмССР

Поступило 2 X 1964

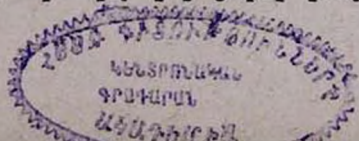
ՅՆԴՈՂ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԱՐՁՐ ԱԼԿՈՂՈՆՆԵՐԻ
ՄԻԱՍՈՆԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՇԵՐՏԵՐԻ ԶՐԱԳՈԼՈՐՇԻԱՅՄԱՆ
ԴԻՄԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Յ. Վ. Քրմոյան, Ռ. Կ. Պողոսյան և Է. Բ. Բոխյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է 1-հեքսադեկանոլի և 1-օկտադեկանոլի միամոլեկուլային շերտերի տարածման նպատակով օդադրոժիղ ցնդող լուծիչների

Армянский химический журнал XIX, 1—2



HA-6483

ազդեցությունն այդ շերտերի շրագոլորշիացման դիմադրության վրա: Պարզվել է, որ բենզոլը իջեցնում է, իսկ հեքսանը, նաֆթալին եթերը և, առանձնապես, պրոպանոլը բարձրացնում են շերտի դիմադրությունը: Ուսումնասիրվել է նաև 1-օկտադեկանոլի բյուրեղներից միամոլեկուլային շերտերի տարածման լրիվ կինետիկան: Ցույց է տրվել, որ կինետիկական կորերի ընթացքը կախված է շերմաստիճանից, ըստ որում ինդուկցիայի շրջանն այնքան կրկար է, որքան ցածր է շերմաստիճանը: Լուծիչների ազդեցության բնութագր բացահայտելու նպատակով օգտագործվել է հեղինակների մշակած միամոլեկուլային շերտի թափանցելիության տեսությունը: Համաձայն հաշվումների, լուծիչներն ըստ բնութի ուժեղացնում կամ թուլացնում են այն վանողական ուժերը, որոնք առաջանում են, երբ ջրի մոլեկուլը շերտի միջով թափանցելիս մոտենում է մեթիլենային խմբին: Պրոպանոլի ազդեցությունը, օրինակ, համարժեք է միամոլեկուլային շերտի բարձրություն մեկ CH_2 խմբով աճելուն: Լուծիչը, հետևաբար, ազդում է ոչ թե ըստ զուգահեռ գործող դիմադրությունների կանոնի, այլ համաձայն միջմոլեկուլային ուժերի և մոլեկուլների դասավորման փոփոխությունների, ընդ որում փոխվում է շերտի հարակցական խտությունը: Այս վերջին հատկության չափանիշն է միամոլեկուլային շերտի ակտիվացման ազատ էներգիան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Marcellin, Les Solutions Superficielles, Paris, 1931, стр. 40, 60.
2. F. Sebba, H. V. A. Briscoe, J. Chem. Soc. 1940, 114.
3. R. J. Archer, V. K. La Mer, J. Phys. Chem. 59, 200 (1955).
4. H. D. Cook, H. E. Rles, Jr., J. Am. Chem. Soc. 60, 1533 (1956).
5. V. K. LaMer, M. L. Robbins, J. Phys. Chem. 62, 129 (1958).
6. J. Langmuir, V. J. Schaefer, J. Franklin Inst. 235, 119 (1943).
7. T. Barnes, V. K. LaMer, Retardation of Evaporation by Monolayers, New York, 1962, стр. 9.
8. Т. В. Крмоян, Р. К. Погосян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 587 (1964).
9. Т. В. Крмоян, Р. К. Погосян, Н. А. Азатян, Коллоидный журнал, в печати.
10. Т. В. Крмоян, Р. К. Погосян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 97 (1963).
11. А. А. Трапезников, ЖФХ 20, 61 (1946).
12. V. K. LaMer, L. A. G. Aylmore, T. W. Healy, J. Phys. Chem. 67, 2793 (1963).
13. A. V. Deo, K. V. George, N. R. Sanjana, S. B. Kulkarni, M. H. Gharpurey, Indian J. Meteorol., & Geophys. 14, 453 (1963).
14. A. V. Deo, S. B. Kulkarni, M. K. Gharpurey, A. B. Biswas, J. Phys. Chem. 66, 1361 (1962).
15. D. G. Derlichian, Surface Chemistry, London, Butterworths Scientific Publications, 1949, стр. 47.
16. D. G. Derlichian, J. Chem. Phys. 7, 931 (1939).