

24
11-16

А. А. АБРАМЗОН

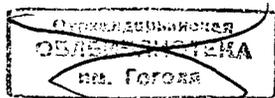
ПОВЕРХНОСТНО-
АКТИВНЫЕ
ВЕЩЕСТВА

24
416
А. А. АБРАМЗОН

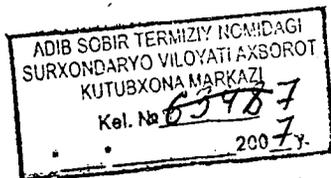
ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

342159
342139
Издание 2-е,
переработанное и дополненное



Ленинград
«Химия»
Ленинградское отделение
1981



Абрамзон А. А.

Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. — 2-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1981. — 304 с., ил.

Рассмотрены основные свойства поверхностно-активных веществ (ПАВ), определяющие их адсорбционную и пленкообразующую способность. Даны методы оценки поверхностной активности ПАВ. Рассмотрено их применение в качестве стабилизаторов эмульсий и пен, пленкообразователей, смачивателей, компонентов смазок и др. Описана взаимосвязь строения и тех свойств ПАВ, которые определяют их область применения. Второе издание (1-е изд. вышло в 1975 г.) переработано и дополнено с учетом новых теоретических положений и достижений в практике использования ПАВ.

Для инженерно-технических и научных работников различных отраслей промышленности — химической, нефтехимической, пищевой, фармацевтической, металлургической и др., — биологии и медицины, а также работников предприятий бытового обслуживания.

304 с., 95 табл., 133 рис., список литературы 287 ссылок.

Рецензент — доктор химических наук профессор С. Л. Талмуд.

Посвящаю памяти моего наставника — замечательного человека Петра Александровича Ребиндера, у которого я учился коллоидной химии

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время во всех областях промышленности, народного хозяйства и биологии применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ). По объему производства, ассортименту на мировом рынке и важности в хозяйстве ПАВ стоят на одном уровне с каучуками, красителями, взрывчатыми веществами и др.

ПАВ применяют для самых различных целей: в качестве моющих агентов, для стабилизации дисперсных систем — эмульсий, пен, суспензий, для понижения прочности обрабатываемых материалов, покрытия поверхностей, например, с целью гидрофобизации или защиты от испарения, для флотации и т. д.

Основные объекты применения связаны с использованием тех физических свойств ПАВ, которые обуславливают их адсорбционную способность. Несмотря на это именно физические свойства ПАВ изучены недостаточно и неполно разработаны теоретические обоснования применения ПАВ.

Теоретически любое химическое соединение, имеющее в молекуле гидрофильные и гидрофобные участки, будет поверхностно-активным. Однако в действительности только некоторые из них являются эффективными моющими средствами, стабилизаторами эмульсий и пен, пленкообразователями и т. д.

В книге рассмотрена взаимосвязь строения молекул и тех свойств ПАВ, которые определяют их применение и для данных соединений наиболее важны. К таким свойствам относятся когезионные и адгезионные, являющиеся функцией структуры молекул и межмолекулярных сил: поверхностные и адсорбционные, испарение, растворение, мицеллообразование и т. д.

Книга не претендует на полноту рассмотрения всех свойств и применений ПАВ (для этого потребовалась бы многотомная монография). В ней излагается взаимосвязь структура—свойство—

применение на наиболее характерных, с нашей точки зрения, объектах.

Построение книги обусловлено следующей логической цепочкой.

В главе 1 рассмотрены объемные свойства ПАВ и особенности их межмолекулярного взаимодействия. На основании аддитивности межмолекулярного взаимодействия по входящим в молекулу группам разработана шкала межмолекулярных связей и получены общие закономерности межмолекулярного взаимодействия в конденсированных фазах. С помощью этих закономерностей в главе 2 анализируются и рассчитываются поверхностные свойства ПАВ (например, адсорбция, поверхностное натяжение, поверхностная активность), которые являются функцией межмолекулярных сил.

С учетом поверхностных свойств в главе 3 рассмотрены эмульгирующие и пенообразующие свойства ПАВ, а в главе 4 — закономерности когезии, адгезии и смачивания твердых тел жидкостями, а также влияние ПАВ на процессы трения и смазки.

Глава 5 посвящена высокомолекулярным ПАВ и их структурирующим свойствам как на межфазных поверхностях, так и в объеме.

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A, B, Z — коэффициенты
 C — концентрация
 C_m — объемная концентрация, при которой достигается предельная адсорбция
 $C_{об}$ — объемная концентрация дисперсной фазы
 c — удельная теплоемкость
 D — коэффициент диффузии
 D_s — коэффициент самодиффузии
 E — энергия
 E_D — энергия активации диффузии
 E_s — энергия активации самодиффузии
 E_{η} — энергия активации вязкости
 $E_{и}$ — энергия активации испарения
 $\Delta G_{и}$ — свободная энергия* испарения соединения
 $\Delta G'_{и}$ — свободная энергия испарения отдельной функциональной группы
 ΔG_p — свободная энергия растворения
 ΔG_o — свободная энергия взаимодействия соединения с органическим растворителем
 $\Delta G'_o$ — свободная энергия взаимодействия отдельной функциональной группы с органическим растворителем
 ΔG_B — свободная энергия взаимодействия соединения с водой
 $\Delta G'_B$ — свободная энергия взаимодействия отдельной функциональной группы с водой
 ΔG_m — свободная энергия мицеллообразования
 $\Delta H_{и}$ — теплота испарения
 K — константа скорости коалесценции
 K_p — коэффициент распределения
 k — постоянная Больцмана
 M — молекулярная масса
 N — число Авогадро
 N_i — мольная доля
 n — число СН-связей в алифатической цепи
 n_c — число атомов углерода в алифатической цепи
 P — давление насыщенного пара
 R — газовая постоянная
 r — радиус или межмолекулярное расстояние
 F — сила сдвига
 S — поверхность
 S' — поверхность функциональной группы
 S_{∞} — поверхность предельной эмульсии
 $S_m = 1/\Gamma_m$ — поверхность, занимаемая молекул. веществом в предельном монослое
 ΔS — энтропия

* Везде ΔG_j — стандартная свободная энергия.

T, t — температура
 V — объем
 W — работа адсорбции
 W_b — работа адсорбции из водной фазы
 W_o — работа адсорбции из органической фазы
 W_a — работа адгезии
 W_k — работа когезии
 α — постоянная уравнения адсорбции Ленгмюра
 α' — поляризуемость
 β — коэффициент правила Траубе
 Γ — адсорбция
 Γ_m — предельная адсорбция
 γ — коэффициент активности
 δ — толщина поверхностного слоя
 ϵ — диэлектрическая проницаемость
 ζ — электрокинетический потенциал
 η — коэффициент вязкости
 κ — электрическая проводимость
 θ — угол смачивания
 μ — химический потенциал
 μ — коэффициент трения
 π — поверхностное давление
 ρ — плотность
 σ — поверхностное натяжение
 τ — время
 φ — потенциальная энергия
 Ω — силовое поле молекулы

Индекс 1 относится к дисперсионной среде эмульсии, индекс 2 — к дисперсионной фазе.

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

ВВЕДЕНИЕ

Основные понятия. В принципе, любое вещество, понижающее поверхностное натяжение, является поверхностно-активным, однако термином ПАВ обозначают вещества с определенными свойствами, строением и адсорбционной способностью.

Выделяют два больших класса ПАВ, различающихся характером адсорбции и механизмом стабилизации дисперсных систем.

К первому классу относятся *низкомолекулярные соединения* дифильного характера, т. е. соединения, имеющие гидрофильную «голову» (одну или несколько полярных групп, например, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{COOMe}$, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$, $-\text{NH}_2$) и гидрофобный «хвост» (как правило, алифатическую цепь, иногда включающую и ароматическую группу). По своему применению ПАВ данного класса делятся на смачиватели, солюбилизаторы, эмульгаторы, моющие агенты, пенообразователи и т. д. По химическим свойствам они разделяются на: 1) анионоактивные (например, соли карбоновых кислот, алкилсульфаты, алкилсульфонаты); 2) катионоактивные (например, четвертичные аммониевые основания, соли аминов); 3) неионогенные (спирты, эфиры и т. д.).

Ко второму классу относятся *высокомолекулярные соединения*, в которых чередуются гидрофильные и гидрофобные группы, равномерно распределенные по всей длине полимерной цепи. От них следует отличать высокомолекулярные ПАВ, построенные из двух или трех отрезков, каждый из которых состоит из гидрофильных или гидрофобных блоков мономеров. В качестве примера можно назвать плуроник, состоящий из гидрофильной цепи оксиэтилена и гидрофобной цепи оксипропилена. По механизму адсорбции и эмульгирующим свойствам такие соединения следует относить к поверхностно-активным веществам первого класса.

Примерами высокомолекулярных ПАВ могут служить поливиниловые спирты, желатина, казеин, полиакриламид и т. д.

Классификация свойств веществ. Физические и химические свойства органических соединений зависят от массы молекул, расположения в ней атомов, взаимодействия молекул друг с другом (межмолекулярные силы или связи) и атомов в молекуле (внутримолекулярные силы или связи).

Обычно выделяют три вида свойств:

1. Свойства, которые зависят только от общего числа молекул, — *коллигативные*. Для моля эти свойства постоянны. К ним относятся: объем моля газа, давление идеальных газов, осмотическое давление, повышение температуры кипения и понижение температуры затвердевания.

2. Свойства, величина которых может быть выражена как сумма величин свойств отдельных атомов или групп атомов, входящих в молекулу, — *аддитивные*. В качестве примера можно привести молекулярную рефракцию, паракор, теплоту сгорания и т. д.

3. Свойства, обусловленные наличием определенных атомов или групп атомов и их расположением в пространстве, — *конститутивные*. Характерно, что они проявляются только при определенном соединении атомов между собой. Примером могут служить дипольные моменты, но только в том случае, если в молекуле один диполь. Другим примером является окраска соединения благодаря наличию определенных хромофорных групп.

Коллигативные свойства веществ являются функцией кинетической энергии RT , а аддитивные свойства — функцией массы молекулы и молекулярных сил.

Чтобы понять связь физических свойств веществ с их строением, необходимо знать природу сил, действующих между молекулами. До сих пор не существует строгой теории межмолекулярных сил. Суть современных теорий сводится к тому, что выявлены три наиболее вероятные причины, обуславливающие межмолекулярное взаимодействие неионогенных соединений (*вандерваальсовы силы*) — взаимодействие постоянных диполей (*ориентационные силы Кеэзона*); взаимодействие наведенных диполей (*индукционные силы Дебая*); взаимодействие мгновенных диполей, образованных благодаря определенному положению электронов в молекуле (*дисперсионные силы Лондона*).

Ориентационные и индукционные силы часто не разделяют, называя их сумму *полярными силами*. Под дисперсионными силами ниже мы понимаем универсальные силы, обусловленные флуктуацией электронной плотности и в чистом виде проявляющиеся у неполярных молекул (таких, как парафиновые углеводороды, благородные газы и т. д.) безотносительно к тому, какой формулой описывается взаимодействие (Лондона, Лифшица, Фольмера и др.). Под полярными силами мы будем понимать силы, обусловленные наличием дипольного момента у молекул, также безотносительно к агрегатному состоянию вещества и к формуле, описывающей взаимодействие.

К этим трем видам сил можно добавить силы слабого химического взаимодействия типа водородных связей и слабых комплексоподобных взаимодействий. Иногда водородные связи не выделяют из ориентационных сил, отмечая их одинаковую природу. Мелвин-Хьюз относит к межмолекулярным силам взаимодействие

между ионами, хотя в равной степени их можно отнести к внутримолекулярным связям.

Иногда при расчетах исследователи не разделяют межмолекулярные вандерваальсовы силы на составляющие, а используют полуэмпирические приемы, дающие сумму сил.

Экспериментальными характеристиками межмолекулярного взаимодействия являются следующие. Теплота и работа испарения при небольших давлениях насыщенного пара — это те реальные энергии, которые необходимы, чтобы перенести молекулы из потенциальной ямы в жидкости на бесконечно удаленные друг от друга расстояния, на которых межмолекулярным взаимодействием можно пренебречь, т. е. в идеальный газ. Хорошо коррелируется с межмолекулярным взаимодействием диэлектрическая проницаемость и ее функции.

Мы будем придерживаться классификации свойств на коллигативные, конститутивные и аддитивные, ибо она имеет и познавательную, и прагматическую ценность, так как дает возможность рассчитывать свойства веществ или экстраполировать свойства одних соединений на другие. Сложные свойства, являющиеся функцией ряда простых, не всегда можно отнести к тому или иному виду. Тогда удобно выделить факторы, определяющие данное свойство, и проанализировать каждый фактор в отдельности.

Кроме того, свойства вещества бывают двумерными — поверхностными, трехмерными — объемными и четырехмерными — объемными, изменяющимися во времени. Наиболее простыми являются двумерные свойства, что и обусловило более глубокую разработку их теории.

Коллигативные свойства. Этот вид свойств самый удобный для расчета, так как является общим для всех веществ. Однако коллигативность выполняется не при всех условиях, например, при высоких концентрациях играют роль осложняющие факторы. Классические примеры коллигативных свойств — давление P и мольный объем V газа. При низких концентрациях хорошо выполняется уравнение:

$$PV = RT$$

Однако при высоких концентрациях приходится вводить поправки на межмолекулярное взаимодействие и собственный объем молекул

$$\left(P + \frac{a}{V^n}\right)(V - b) = RT$$

и коллигативность нарушается.

Осмотическое давление $P_{ос}$ растворенного вещества описывается тем же уравнением, что и давление идеального газа

$$P_{ос}V'_m = RT \text{ или } P_{ос} = cRT$$

где V'_m — объем раствора, в котором содержится моль растворенного вещества, $V'_m = 1/c$.

Идентичность уравнений состояния и осмотического давления указывает на то, что осмотическое давление есть функция только кинетической энергии молекул растворенного вещества и при выполнении уравнения не зависит от сольватации и других осложняющих явлений, аналогично тому, как это имеет место для да-

вления пара вещества над раствором (P_i), описываемого законом Рауля

$$P_i = P_i^0 N_i^P$$

где P_i^0 — давление пара чистого i -го вещества; N_i^P — мольная доля i -го компонента в растворе.

По аналогии с уравнением состояния идеального газа для поверхностного давления π , создаваемого молекулами ПАВ на поверхности жидкости, получено уравнение

$$\pi S = RT \text{ или } \pi = RT\Gamma$$

где S — поверхность; Γ — адсорбция.

Оно выведено Лэнгмюром из уравнения Гиббса [1].

Подтверждается это уравнение следующими данными. На рис. 1

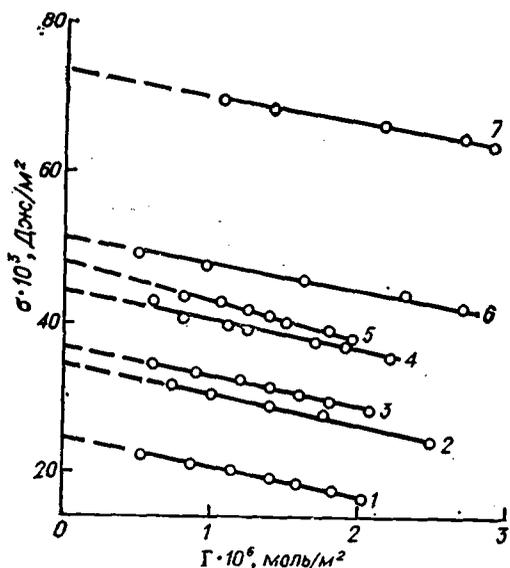


Рис. 1. Зависимости Γ — σ растворимых ПАВ: 1 — гексанол в системе вода — нитробензол, 20 °С; 2 — капроновая кислота в системе вода — бензол, 20 °С; 3 — цетильтриметиламмоний бромид в системе вода — толуол, 20 °С; 4 — гексанол в системе вода — четыреххлористый углерод, 20 °С; 5 — тетрадецилсульфат натрия в системе вода — гептан, 50 °С; 6 — диундецилдиметиламмоний бромид в системе вода — октан, 20 °С; 7 — гексанол в системе вода — воздух, 20 °С.

приведена зависимость σ от Γ при низких концентрациях различных ПАВ на поверхности раздела фаз, т. е. на начальном участке изотермы поверхностного натяжения. Такие зависимости построены для большого числа ПАВ различных классов. Во всех случаях получается идентичный результат. Значения Γ были рассчитаны по изотермам поверхностного натяжения с помощью уравнения Гиббса. Представленные на рис. 1 зависимости σ от Γ выражаются линейным уравнением:

$$\sigma = \sigma_0 - b\Gamma$$

В этом уравнении $b = d\sigma/d\Gamma$. В таблице приведены значения b для различных ПАВ. Из данных таблицы видно, что при одной температуре как в системе жидкость—жидкость, так и в системе жидкость—газ для всех членов гомологического ряда раствори-

ТАБЛИЦА. Коэффициенты уравнения $\sigma = \sigma_0 - b \Gamma$, рассчитанные по экспериментальным данным для различных классов растворимых ПАВ

$t, ^\circ\text{C}$	ПАВ	Система	$\sigma_0 \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	$b, \text{ кДж/моль}$	
20	Карбоновые кислоты:				
		уксусная	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_6$	35,0	4,0
		масляная	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{14}$	50,5	4,0
		валериановая	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_7\text{H}_{16}$	50,5	4,3
20	Спирты:	стеариновая	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{12}$	50,5	4,7
		этанол	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_7\text{H}_{16}$	51,2	3,7
		бутанол	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	24,1	3,2
			$\text{H}_2\text{O}-\text{воздух}$	72,5	4,0
25	октанол деканол додеканол тетрадеканол додеканол гексадеканол	$\text{H}_2\text{O}-\text{CCl}_4$	45,9	4,2	
		$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{18}$	51,3	3,60	
		$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{18}$	52,4	4,55	
		$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{18}$	51,0	3,72	
		$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{18}$	51,7	4,00	
		$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{18}$	51,4	3,5	
20	Na-соли карбоновых кислот:	каприлаты	$\text{H}_2\text{O}-\text{парафиновое масло}$	44,0	3,2
		мирилаты	$\text{H}_2\text{O}-\text{парафиновое масло}$	44,0	2,7
		стеараты	$\text{H}_2\text{O}-\text{парафиновое масло}$	45,6	3,5
50	Na-соли алкилсерной кислоты:				
		октилсульфат	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_7\text{H}_{16}$	52,0	6,5
		лаурилсульфат	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_7\text{H}_{16}$	49,3	5,3
		миристилсульфат	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_7\text{H}_{16}$	48,2	5,4
20	Четвертичные аммониевые основания:	стеарилсульфат	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_7\text{H}_{16}$	50,7	5,9
		$(\text{C}_{11}\text{H}_{23})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{18}$	51,5	3,7
		$(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{C}_7\text{H}_8$	50,5	4,1

мых ПАВ значения b близки и лежат в пределах 3—4,5 кДж/моль, несмотря на различия в длине алифатической цепи, природе полярной группы и значениях предельной адсорбции молекулы. Этот факт свидетельствует о том, что все растворимые ПАВ, находясь на поверхности раздела фаз, одинаково понижают поверхностное натяжение при данной температуре. Различие поверхностной активности в гомологическом ряду ПАВ, находящихся в объеме, обусловлено различной адсорбцией гомологов в зависимости от длины алифатической цепи и природы полярной группы. Таким образом, молекулы ПАВ адсорбируются по-разному, но адсорбиравшись, одинаково понижают поверхностное натяжение. В соответствии с данными таблицы уравнение состояния может быть записано так:

$$\pi S = \frac{3}{2}RT$$

Коэффициент $\frac{3}{2}$ указывает на три степени свободы молекул на поверхности в случае растворимых ПАВ, т. е. на взаимобмен молекул поверхности и объема.

При рассмотрении как трехмерного, так и двумерного состояния вещества видно, что коллигативные свойства описываются подобными уравнениями.

Конститутивные свойства ПАВ. Характерные особенности строения молекул ПАВ — полярная голова и неполярный хвост — обуславливают интерес к такому свойству, как дипольный момент молекулы, который в случае алифатических молекул является типично конститутивным свойством. Действительно, из приведенных ниже данных видно, что дипольный момент молекул ПАВ практически не изменяется в гомологическом ряду и зависит лишь от полярной группы.

Дипольные моменты (в D) гомологов первичных аминов и меркаптанов [2], полученные в бензоле:

Алифатический радикал	Амин	Меркаптан
Метил	1,46	1,26
Этил	1,40	1,38—1,48
Пропил	1,26—1,35	1,33—1,51
Бутил	1,32—1,45	1,32—1,53
Амил	1,55	1,50
Гексил	1,38—1,59	—
Гептил	1,60	1,55
Октил	1,41	—

В случае наличия нескольких полярных групп в молекуле, обладающих диполями, суммарный момент аддитивен, однако их следует складывать векторно, ибо дипольный момент — векторная величина.

Связи С—Н, хотя и имеют отличное от нуля значение дипольного момента, но в алифатических предельных соединениях и их производных взаимно компенсируются, давая нуль. При нахождении нескольких полярных групп у одного атома углерода аддитивность нарушается, благодаря взаимному влиянию. При нахождении полярных групп у разных атомов углерода следует учитывать заторможенное или свободное вращение. При заторможенном вращении дипольные моменты векторно складываются; при свободном вращении, как, например, у дихлорэтана, аддитивность не простая, необходимо учитывать *син*- и *анти*-формы. Зависимости дипольного момента от строения вещества достаточно полно изучены и описаны [3, 4].

Аддитивные свойства ПАВ. К аддитивным свойствам относятся геометрические характеристики молекул и свойства, обусловленные молекулярными силами. Аддитивность особенно важна для поверхностно-активных веществ, которые при адсорбции на поверхностях взаимодействуют отдельными группами с различными фазами. Строение молекул ПАВ (полярная группа — «голова» и неполярная — «хвост») облегчает исследование их свойств:

они обладают рядом аддитивных свойств, которые просто интерпретируются и поддаются расчету, при этом необходимо знать взаимодействие различных групп с разными фазами и поверхностями.

В настоящее время достаточно хорошо разработаны методы расчета и определения геометрических параметров молекул. Модели Стьюарта—Бриглеба дают возможность представить геометрические особенности молекул. Однако часто необходимо знать такие свойства, как объем или поверхность, занимаемые молекулами, которые зависят не только от собственного объема молекулы, но и от молекулярно-кинетического движения.

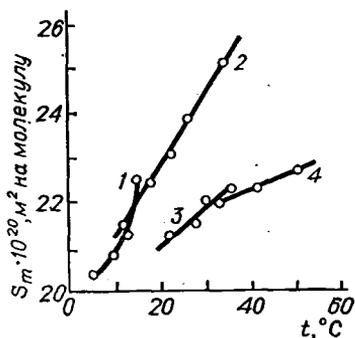
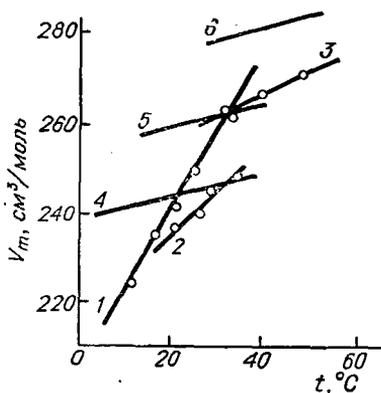


Рис. 2. Зависимость от температуры мольного объема молекул кислот на поверхности раздела фаз (1—3) и в объеме (4—6):

1 — миристиновая кислота; 2 — пентадекановая кислота; 3 — пальмитиновая кислота; 4 — тридекан; 5 — тетрадекан; 6 — пентадекан.

Рис. 3. Зависимость S_m от температуры кислот.

Кислоты: 1 — тридекановая; 2 — миристиновая; 3 — пентадекановая; 4 — пальмити овая.

Мольный объем газа — свойство коллигативное, а мольный объем жидкости — аддитивное и определяется как частное от деления молекулярной массы на плотность: $V_m = M/\rho$; V_m равен произведению объема, приходящегося на отдельную молекулу, на число молекул. Есть два метода сравнения мольных объемов: при произвольно выбранной температуре и при определенных температурах, например при температуре кипения, критической температуре и т. д.

Для ПАВ более важен первый метод, так как их применяют в относительно узких температурных интервалах. Кроме того, при таком методе сравнения аддитивность проявляется лучше. Так, для парафиновых углеводородов при 20 °C V_m определяют по формуле [2]:

$$V_m = 32,05 + 16,27n_C$$

где n_C — число атомов углерода в алифатической цепи.

Для сложных эфиров:

$$V_m = 37,55 + 16,27n_c$$

На рис. 2 приведена зависимость V_m от температуры.

Лэнгмюр показал, что монослой ПАВ поджимается на поверхности воды до определенного значения, близкого поперечному сечению молекулы. Площадь, занимаемая молекулой в предельном монослое, названа посадочной площадкой молекулы (S'_m). Подробно описана [1] зависимость S'_m от структуры молекулы. Многочисленными исследованиями показано, что при нормальной температуре посадочная площадка линейной углеводородной цепочки (именно она определяет поперечное сечение молекул спиртов, кислот, аминов) примерно $21 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, олеиновой цепочки около $25 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, а ароматического кольца — около $32 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. При измерении поперечного сечения, например алифатической цепочки, по моделям Стьюарта—Бриглеба, размеры которых получены из свойств, экстраполированных к абсолютному нулю, получаются значения $16 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

С повышением температуры посадочная площадка увеличивается (рис. 3). По этим данным рассчитана зависимость от температуры мольного объема молекул кислот на поверхности раздела фаз и в объеме (см. рис. 2). Из данных рис. 2 видно, что хотя зависимости мольного объема внутренней и поверхностной фаз от температуры выражаются уравнениями прямых, но последняя значительно более резкая. Это естественно, так как плотность внутренней фазы с температурой изменяется лишь благодаря молекулярно-кинетическому движению в объемной фазе. В поверхностном слое плотность понижается еще благодаря дополнительному движению, обусловленному взаимодействием молекул воды с газовой фазой. Чем выше температура, тем больше давление насыщенного пара и интенсивнее обмен молекул газовой и жидкой фаз, который дополнительно «разрыхляет» поверхностный слой. Чем больше молекулярное взаимодействие в монослое, т. е. чем больше число атомов углерода в алифатической цепи, тем слабее это влияние, что видно из угла наклона прямых рис. 2 и 3. Криволинейный характер зависимости тридекановой кислоты (см. рис. 3) обусловлен, видимо, ее значительной растворимостью в воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. Пер. с англ./Под ред. А. С. Ахматова. М., Гостехиздат, 1947. 550 с.
2. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. Изд. 3-е. М., Высшая школа, 1971. 416 с.
3. Крелан Р., Пестелер М. Зависимость между физическими свойствами и химическим строением. Пер. с нем./Под ред. Н. Д. Зелинского. Л., ГОНТИ, 1939. 216 с.
4. Хюккель В. Теоретические основы органической химии. Т. 2. Пер. с нем./Под ред. О. А. Реутова. М., ИЛ, 1958. 648 с.

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

ЯВЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Такие процессы, как испарение (система жидкость—пар), дистилляция (система раствор—пар), растворение (система конденсированная фаза — жидкость) и экстракция (распределение компонента между двумя жидкими фазами), весьма важны для изучения свойств поверхностно-активных веществ. Несмотря на это, исследованию связей между структурой молекул и указанными свойствами ПАВ уделяется мало внимания, хотя эти зависимости могут быть использованы для расчета поверхностно-активных, эмульгирующих и пенообразующих свойств ПАВ.

Давление насыщенного пара

Процессы распределения описываются уравнением Клапейрона—Клаузиуса. Зависимость давления P насыщенного пара от температуры T , согласно этому уравнению, имеет вид

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_n}{RT^2} P$$

где ΔH_n — теплота испарения.

После интегрирования при $\Delta H_n = \text{const}$

$$P = Z \exp \left(\frac{-\Delta H_n}{RT} \right) \quad (1-1)$$

где Z — предэкспоненциальный множитель.

Следовательно, скрытая теплота испарения ΔH_n определяется как угол наклона зависимости $\lg P - 1/T$. Полученные таким образом значения ΔH_n (в кДж/моль) совпадают со значением, определенным калориметрическим способом:

Соединение	По зависимости $\lg P - 1/T$	Калориметри- ческий способ
Пентан	26,4	26,7
Гексан	31,4	31,5
Гептан	36,4	36,5
Октан	41,4	41,4
Нонан	46,2	46,5

Хлористый:		
этил	24,6	24,7
пропил	29,1	28,8
бутил	33,2	33,2
амил	38,0	37,9

Значения свободной энергии испарения ΔG_n получают по формуле (здесь и далее ΔG — стандартная свободная энергия, равная разности стандартных химических потенциалов)

$$N_1/N_2 = \exp\left(\frac{\Delta G_n}{RT}\right) \quad (1-2)$$

где N_1 и N_2 — мольные доли вещества в фазах 1 и 2.

Если выразить концентрации через давления насыщенного пара, который принимается за идеальный газ, то формула (1-2) будет иметь вид [1]

$$\Delta G_n = -RT \ln \frac{P}{RT/V_m} = -2,3RT \lg \frac{PM}{\rho \cdot 6,236 \cdot 10^4 T} \quad (1-3)$$

где RT/V_m — давление в жидкой фазе; V_m — мольный объем вещества; M и ρ — молекулярная масса и плотность вещества.

Энтропия испарения ΔS_n определяется из соотношения:

$$\Delta H_n = \Delta G_n + T\Delta S_n \quad (1-4)$$

В табл. 1-1 приведены в качестве примера рассчитанные по этим формулам значения ΔH_n , ΔG_n , ΔS_n некоторых гомологов. Указанные термодинамические функции увеличиваются в гомологическом ряду на постоянную величину с ростом числа СН-связей в алифатической цепи. Рассматривать аддитивные свойства органических соединений удобнее не по числу атомов углерода или метиленовых групп, а по числу СН-связей в алифатической цепи, так как при этом не следует выделять метильную группу.

ТАБЛИЦА 1-1. Значения ΔH_n , ΔG_n , ΔS_n хлоралканов

Соединение	$\Delta H_n'$ кДж/моль	$\Delta G_n'$ кДж/моль	$\Delta S_n' \cdot 10^2$, кДж/(моль · К)
Хлористый:			
этил	24,6	12,8	4,06
пропил	29,1	16,3	4,35
бутил	33,3	18,8	4,94
амил	38,0	21,6	5,61
гексил	42,7	24,1	6,32
гептил	47,7	26,8	7,11

Значения $\Delta H_n'$ и $\Delta G_n'$, приходящиеся на полярную группу (X) и СН-связь, определяли [1] составлением для нескольких членов ряда систем уравнений вида:

$$\begin{aligned} \Delta H'_{n/X} + n \Delta H'_{n/CH} &= \Delta H_n \\ \Delta G'_{n/X} + n \Delta G'_{n/CH} &= \Delta G_n \end{aligned} \quad (1-5)$$

где n — число СН-связей в цепи.

При наличии значительного числа данных удобнее зависимость (1-5) представлять графически, как это показано на рис. 1-1.

В табл. 1-2 приведены значения $\Delta H_{н}$, $\Delta G_{н}$ и $\Delta S_{н}$, приходящиеся на полярную группу и на СН-связь, для 25 гомологических рядов. Из данных таблицы видно, что аддитивность выполняется не только внутри одного ряда. Значения $\Delta G'_{н/СН}$, $\Delta H'_{н/СН}$ и $\Delta S'_{н/СН}$ одинаковы во всех гомологических рядах, кроме нескольких случаев, отклоняющихся по одной или нескольким функциям. Остановимся на анализе этих аномалий.

Отклонения наблюдаются прежде всего в гомологических рядах, молекулы которых нелинейны (эфирь и тиоэфирь), что обуславливает менее «удобное» расположение молекул в жидкости. Энтропия неполярной цепи у эфирь меньше, чем у других классов соединений. Карбоновые кислоты имеют не выпадающие из ряда значения $\Delta H'_{н/СН}$, но завышенные значения $\Delta G_{н/СН}$. Вклад энтропии полярной группы меньше, что можно объяснить димеризацией. Несколько заниженное значение $\Delta G_{н/СН}$ спиртов можно объяснить, вероятно, наличием сетки водородных связей и некоторым ухудшением молекулярной упаковки углеводородных цепей. Необъяснимо низкое значение термодинамических функций нитрилов.

Исследователи давно заметили, что разветвленные изомеры углеводородов имеют более низкие значения температуры кипения и теплоты испарения, чем нормальные углеводороды. Это объясняется тем, что у последних больше площадь соприкосновения между молекулами, а следовательно, и межмолекулярные силы. Помимо этого, в разветвленных изомерах действуют внутримолекулярные вандерваальсовы силы.

Ниже представлены разности (Δ) значений свободных энергий испарения между нормальными парафиновыми углеводородами ($\Delta G_{н}$) и их изомерами ($\Delta G_{н}^{изом}$):

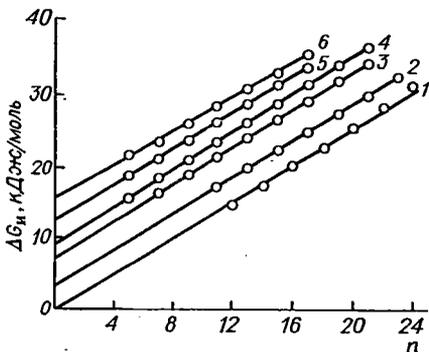


Рис. 1-1. Зависимость $\Delta G_{н}$ от числа С—N-связей (n) в алифатической цепи:
1 — алканы; 2 — алкилфториды; 3 — алкилхлориды; 4 — алкилбромиды; 5 — алкилиодиды; 6 — спирты.

Группа и ее положение	Δ , кДж/моль	Группа и ее положение	Δ , кДж/моль
3-Метил	0,92	2, 2-Диметил	2,51
2-Метил	1,17	2, 3, 3-Триметил	1,80
4-Метил	1,26	2, 3, 4-Триметил	1,80
2-Этил		2, 2, 3-Триметил	2,18
3-Этил		2, 2, 4-Триметил	3,38

ADIB SOBIR TERMIZIN IZDAGI
SURXONDARYO VILOYATI QABOROT
KUTUBXONA MARKAZI
Kot. No 65487
200 7.

~~СЕРТИФИКАТ~~
~~ОБЪЕКТА~~
~~МАРКА~~

551746
542169

3-Пропил	3,58	2, 3, 3, 4-Тетраметил	1,92
2, 3-Диметил	1,38	2, 2, 3, 3-Тетраметил	2,09
3, 3-Диметил	2,05	2, 2, 3, 4-Тетраметил	2,92
2, 5-Диметил	2,18	2, 2, 4, 4-Тетраметил	4,10
2, 4-Диметил	2,30		

ТАБЛИЦА 1-2. Термодинамические функции различных групп органических соединений

Группа	$\Delta H'_{г/Х}$, кДж/моль	$\Delta G'_{г/Х}$, кДж/моль	$\Delta S'_{г/Х} \cdot 10^3$, кДж/(моль · К)	$\Delta H'_{г/СН}$, кДж/моль	$\Delta G'_{г/СН}$, кДж/моль	$\Delta S'_{г/СН} \cdot 10^3$, кДж/(моль · К)
≡CH	2,30	1,256	0,356	2,30	1,256	0,356
—I	20,2	12,6	2,64	2,30	1,256	0,356
—Br	15,9	9,2	2,28	2,30	1,30	0,344
—Cl	13,2	7,1	2,10	2,30	1,30	0,344
—F	7,30	3,34	1,34	2,30	1,28	0,348
C ₆ H ₅	31,8	18,2	4,65	2,09	1,256	0,293
—C=C—	2,92	0,84	0,71	2,30	1,30	0,344
—C≡C—	9,20	5,26	1,34	2,30	1,256	0,356
—C ₅ H ₉	25,1	14,2	3,72	2,30	1,29	0,344
—C ₆ H ₁₁	29,0	17,0	4,12	2,30	1,256	0,356
—C ₁₀ H ₁₇	—	32,7	—	—	1,17	—
—NH ₂	15,0	7,95	2,45	2,30	1,30	0,344
=NH	8,38	4,19	1,46	2,30	1,256	0,356
—N—	2,09	1,256	1,293	2,30	1,256	0,356
—SH	15,9	8,79	2,43	2,30	1,256	0,356
—OH	30,5	15,6	5,20	2,38	1,17	0,41
=CO	15,0	8,79	2,14	2,30	1,256	0,356
—CHO	18,0	10,5	2,57	2,30	1,256	0,356
—COOH	45,2	37,2	2,72	2,38	1,46	0,314
—O—	6,27	2,93	1,09	2,09	1,21	0,302
—S—	15,5	8,79	2,26	2,09	1,13	0,331
—COOR	18,4	10,0	2,86	2,09	1,13	0,331
—ONO ₂	26,8	15,5	3,85	2,09	1,05	0,356
—NO ₂	27,6	16,7	3,73	2,30	1,256	0,356
—CN	26,2	16,7	3,23	1,93	1,00	0,314

Изомеры, имеющие, например, метильную группу в положении 2 (или 3, или 4), обладают одинаковым значением $\Delta G'_n$ во всем гомологическом ряду. Из приведенных данных видно, что с увеличением разветвленности цепи $\Delta G'_n$ понижается, однако зависимости не всегда простые.

Известно, что при удлинении алифатической цепи $\Delta G'_n$ как первичных, так и вторичных спиртов возрастает на 1,17 кДж/моль на каждую СН-связь. Однако, как видно из приведенных данных

Положение группы ОН в алифатической цепи	$\Delta G'_{н/ОН}$	$\Delta G'_{в/ОН}$
1	15,6	21,5
2	13,5	21,0
3	13,0	20,9
4	13,0	20,9

$\Delta G'_n$ (в кДж/моль) на гидроксильную группу у вторичных спиртов меньше. Изменение положения вторичной гидроксильной группы от второго атома углерода к четвертому не влияет существенно на $\Delta G'_{n/OH}$.

В нескольких случаях мы можем сопоставить значения энергии, приходящейся на полярные группы алкилзамещенных, с энергией отдельных групп [2]. Так, совпадение значений ΔH_n (в кДж/моль) бензола (33,9) и C_6H_5 -группы (31,8) следует считать хорошим, если учесть разницу в один атом водорода. Другой пример: ΔH_n групп Br (15,9) и Cl (13,4) хорошо совпадает с $0,5 \Delta H_n$ жидких Br_2 (15,9) и Cl_2 (13,8). Аналогичная картина наблюдается и при рассмотрении свободных энергий испарения указанных групп.

Для иода при $25^\circ C$ теплота сублимации составляет 62,3 кДж/моль. Если из этого значения вычесть теплоту плавления, то $\Delta H_n = 46,5$ кДж/моль (или на атом иода 23,0 кДж/моль), что удовлетворительно совпадает со значением, полученным из данных по теплотам испарения алкилиодидов (см. табл. 1-2).

По известным значениям $\Delta G'_n$, $\Delta H'_n$ и $\Delta S'_n$ (см. табл. 1-2) отдельных групп можно рассчитать эти функции для соединений, содержащих несколько различных функциональных групп. Ниже сопоставлены расчетные и экспериментальные значения ΔG_n (в кДж/моль) таких соединений:

Соединение	ΔG_n .эксп	ΔG_n .расч
$\begin{array}{c} CH_3CH-CH_2NH_2 \\ \\ OH \end{array}$	31,0	29,3
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-CH-CH_2OH \\ \\ O \end{array}$	35,2	34,7
$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH-CH_2OH \\ \quad \\ OH \quad CH_3 \end{array}$	38,9	39,3
$C_2H_5-O(CH_2)_2-O(CH_2)_2-OH$	38,5	37,6
$HOCH_2-CH_2OH$	36,8	36,5
$HOCH_2-CH_2-CH_2OH$	37,2	38,5
$ClCH_2CH_2OH$	26,4	27,6

Совпадение, как видно, вполне удовлетворительное, т. е. правила аддитивности выполняются хорошо и для полифункциональных производных алифатического ряда.

Приведенные выше зависимости относятся к узкому температурному интервалу. И в теоретическом, и в практическом отношении необходимо иметь данные при различных температурах, а также зависимости термодинамических функций от температуры.

В работе [3] приведены значения ΔG_n гомологического ряда парафиновых углеводов с числом атомов водорода от 8 (пропан) до 76 (гептатриоконтан) в температурном интервале

—100+550 °С. Результаты представлены на рис. 1-2, из которого видно, что при всех температурах величина ΔG_n аддитивна по числу СН-связей, входящих в молекулу, и все прямые пересекаются в точке, лежащей в начале координат. Тангенс угла наклона прямых есть значение свободной энергии, приходящейся на СН-связь ($\Delta G'_{n/CH}$).

Зависимость ΔG_n от температуры прямолинейна в координатах $\Delta G'_n - \lg(1/T)$ (рис. 1-3). Для парафиновых углеводородов эта зависимость выражается уравнением:

$$\Delta G'_{n/CH} = 2,3 \left(3,05 + \lg \frac{1}{T} \right) = 2,3 \lg \frac{1,1 \cdot 10^3}{T} \quad (1-6)$$

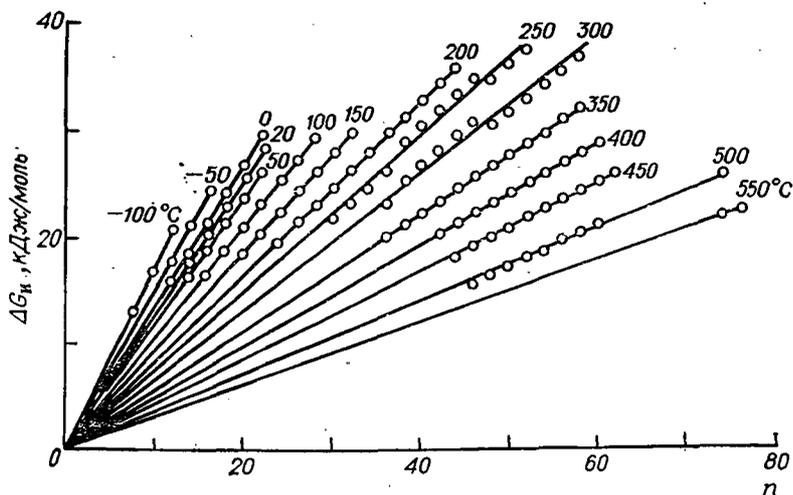


Рис. 1-2. Зависимость ΔG_n от числа С—Н-связей в гомологическом ряду парафиновых углеводородов в диапазоне температур от —100 до 550 °С.

Таким образом, свободная энергия испарения любого члена гомологического ряда парафинов может быть определена при любой температуре:

$$\Delta G_n = \Delta G'_{n/CH} n = 2,3n \lg \frac{1,1 \cdot 10^3}{T} \quad (1-7)$$

Аналогичные зависимости имеют место для монозамещенных первичных алканов, однако все прямые исходят из точки, находящейся на оси абсцисс, а не в начале координат, как у незамещенных алканов. При этом на оси абсцисс отсекается отрезок h , характерный для каждого гомологического ряда. В качестве примера на рис. 1-4 и 1-5 приведены данные зависимости для спиртов и аминов. Отрезок, отсекаемый каждой прямой на оси ординат, есть значение свободной энергии испарения, которая приходится на полярную группу при температуре, соответствующей данной прямой ($\Delta G'_{n/X}$).

В общем случае свободная энергия испарения любого члена в гомологических рядах монозамещенных первичных алканов при любой температуре определяется по формуле

$$\Delta G_n^{\circ} = \Delta G'_{n/X} + n \Delta G'_{n/CH} = (h + n) \Delta G'_{n/CH} \quad (1-8)$$

где свободная энергия, приходящаяся на полярную группу, записывается в виде:

$$\Delta G_{n/X} = h \Delta G'_{n/CH} = 2,3h \lg \frac{1,1 \cdot 10^3}{T}$$

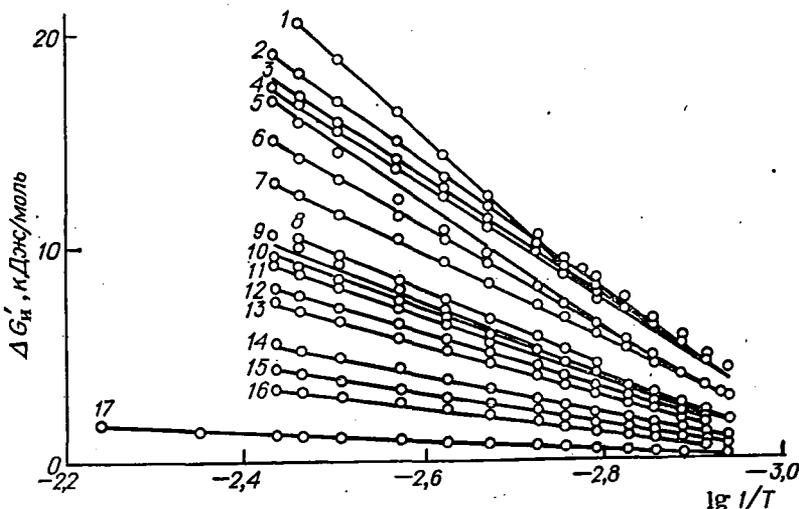


Рис. 1-3. Зависимость $\Delta G'_n$ функциональных групп органических соединений от температуры:

1 — (-COOH); 2 — (-C₆H₅); 3 — (-C₆H₁₁); 4 — (-CN); 5 — (-OH); 6 — (-C₂H₅); 7 — (-I); 8 — (-CHO); 9 — (-COOP); 10 — (-B); 11 — (-S-); 12 — (-NH₂); 13 — (-Cl); 14 — (-C≡C-); 15 — (=NH); 16 — (-F-); 17 — (-CH).

Подтверждается это уравнение данными, приведенными на рис. 1-3, где тангенс угла наклона прямых есть величина B . Тогда

$$\Delta G'_{n/X} = B \left(3,05 + \lg \frac{1}{T} \right) = \Delta H'_n \lg \frac{1,1 \cdot 10^3}{T} \quad (1-9)$$

Термодинамически это уравнение получается из известного соотношения: $d\Delta G_n/dT = -\Delta S_n$. Подставляя $\Delta S_n = \Delta H_n/T$, имеем: $\frac{d\Delta G_n}{dT} = -\frac{\Delta H_n}{T}$; после интегрирования: $\Delta G_n = -\Delta H_n \lg T + A$ или $\Delta G_n = \Delta H_n \lg A/T$ (где A — константа интегрирования). Это соотношение между свободной энергией, теплотой и температурой.

В табл. 1-3 приведены значения коэффициентов уравнений (1-8) и (1-9) для определения $\Delta G'_n$ при различных температурах. Как видно из данных таблицы, значения B и $\Delta H'_n$ близки за

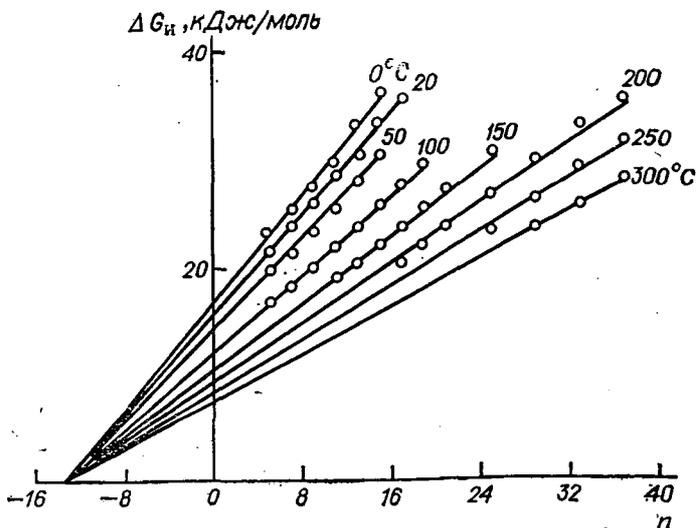


Рис. 1-4. Зависимость ΔG_H от числа С—Н-связей алифатической цепи в гомологическом ряду спиртов при различных температурах.

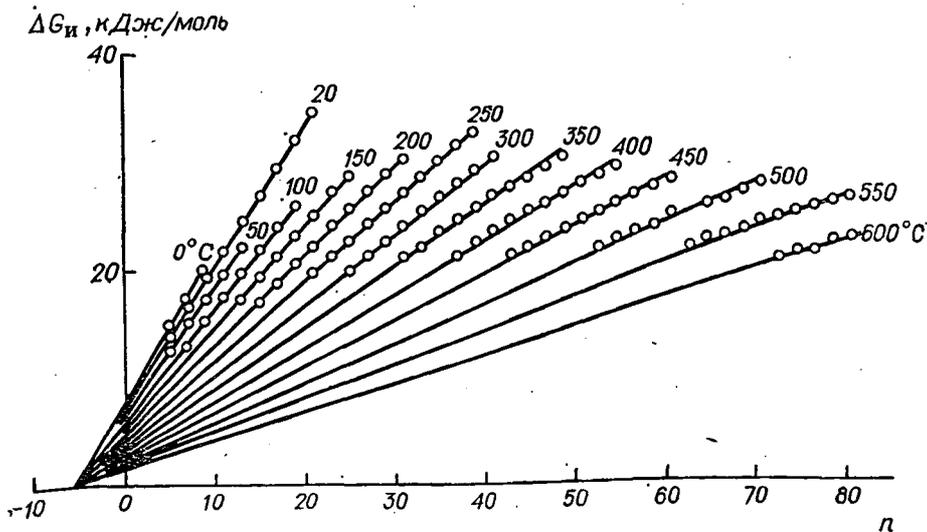


Рис. 1-5. Зависимость ΔG_H от числа С—Н-связей алифатической цепи в гомологическом ряду первичных аминов при различных температурах.

небольшим числом исключений, в основном для рядов с нелетучими молекулами.

Значения $\Delta G'_{и/сн}$, определенные по данным для 24 гомологических рядов в интервале температур $0 \div 600^\circ\text{C}$ и по данным для парафиновых углеводородов, совпадают за исключением алкилнитрилов и монокарбоновых кислот. В качестве иллюстрации в табл. 1-3 приведены значения $\Delta G'_{и/сн}$, найденные для различных гомологических рядов при 20°C .

ТАБЛИЦА 1-3. Значения коэффициентов h и B в уравнениях (1-8) и (1-9)

Группа	n	$\Delta G'_{и/сн}$, кДж/моль (при 20°C)	h	B , кДж/моль	$\Delta H'_{и}$, кДж/моль
$\equiv\text{CH}$	8—76	1,256	1,0	2,30	2,30
$-\text{C}=\text{C}-$	10—80	1,30	0,6	3,38	3,55
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	6—78	1,256	4,2	9,2	9,20
$-\text{C}_{10}\text{H}_7$	1—25	1,17	28,2	50,0	—
$-\text{C}_8\text{H}_5$	1—73	1,256	14,5	30,0	31,8
$-\text{C}_6\text{H}_{11}$	1—74	1,256	13,6	30,4	29,0
$-\text{C}_5\text{H}_9$	1—73	1,30	11,0	24,2	25,0
$-\text{I}$	3—81	1,256	10,0	20,7	20,5
$-\text{Br}$	3—81	1,30	7,0	15,7	15,9
$-\text{Cl}$	5—81	1,30	5,4	11,9	13,2
$-\text{F}$	9—81	1,30	2,6	5,6	7,3
$-\text{S}-$	6—18	1,13	7,8	14,9	15,5
$-\text{SH}$	5—17	1,256	7,0	—	15,9
$-\text{OH}$	3—37	1,13	14,0	29,8	31,4
$-\text{NO}_2$	3—9	1,256	13,3	26,6	27,5
$-\text{CN}$	3—41	1,00	16,6	26,6	29,5
$-\text{COOH}$	3—31	1,46	14,0	39,0	34,9
$=\text{CO}$	6—26	1,256	7,0	15,0	14,6
$-\text{COOR}$	6—14	1,13	8,7	19,3	18,4
$-\text{CHO}$	3—35	1,256	8,4	17,9	18,0
$-\text{O}-$	10—22	1,21	2,4	5,1	10,0
$-\text{NH}_2$	5—81	1,30	6,0	13,0	15,0
$-\text{NH}-$	10—82	1,30	3,2	7,3	8,35
$-\text{N}-$	9—123	1,256	1,0	2,55	2,50

Итак, по приведенным данным можно рассчитать свободную энергию испарения, а следовательно, и давление насыщенного пара любого гомолога в интервале температур от -100 до 600°C , в том числе и соединений, еще не исследованных или труднодоступных для измерения.

Растворение

Растворение, как и другие процессы равновесного распределения, подчиняется условию равенства химических потенциалов:

$$\mu_1 = \mu_2; \quad \mu = \mu^\circ + RT \ln N$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{\Delta\mu^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta G_p^\circ}{RT}\right) \quad (1-10)$$

Если вещество 1 слабо растворяется в жидкости 2 и само слабо растворяет жидкость, то $N_2 = 1$ и

$$N_1 = \exp\left(\frac{\Delta G_p}{RT}\right) \quad (1-11)$$

Свободная энергия растворения жидкости (ΔG_p) равна разности между ее свободной энергией в растворителе (ΔG_o) и в собственной фазе (ΔG_n) [4]:

$$\Delta G_p = \Delta G_o - \Delta G_n \quad (1-12)$$

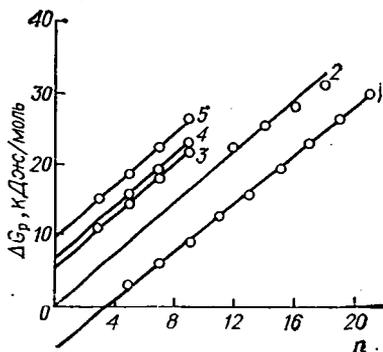
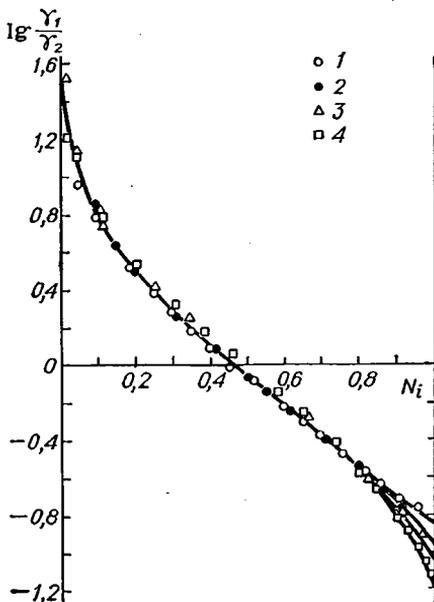


Рис. 1-6. Зависимость ΔG_p в воде от числа С—Н-связей в алифатической цепи:

1 — спирты; 2 — алканы; 3 — алкилхлориды; 4 — алкилбромиды; 5 — алкилдиолы.

Рис. 1-7. Зависимость $\lg(\gamma_1/\gamma_2)$ от состава раствора для систем этанол—углеводород:

1 — пентан; 2 — гексан; 3 — гептан; 4 — октан.



В общем случае при растворении одного вещества в другом [4']

$$\Delta G_p = -RT \ln \gamma_i \quad (1-13)$$

где γ_i — коэффициент активности i -го компонента в растворе, который определяется по формуле (в чистой жидкости $\gamma_i = 1$)

$$\gamma_i = \frac{P_i}{P_i^0 N_i^p} = \frac{PN_i^n}{P_i^0 N_i^p} \quad (1-14)$$

$P_i = PN_i^n$ — давление i -го компонента над раствором; P_i^0 — давление пара чистого i -го компонента; N_i^p и N_i^n — мольные доли i -го компонента в растворе и паре; P — общее давление насыщенного пара обоих компонентов.

На рис. 1-6 приведены зависимости ΔG_p от числа СН-связей в алифатической цепи различных гомологических рядов. Из представленных данных видно, что ΔG_p аддитивно увеличивается с ростом числа СН-связей примерно на 1,76 кДж/моль как в неза-

мещенных, так и в монозамещенных парафиновых углеводородах. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает значение ΔG_p функциональной группы. На рис. 1-6 приведены данные для жидкостей, плохо растворимых в воде и практически не растворяющих воду. Замечено [2], что смешиваются с водой жидкости, имеющие $\Delta G_p > (6,3 \div 7,5)$ кДж/моль.

Для выяснения закономерностей взаимосвязи между строением веществ в гомологическом ряду и их растворением в жидкостях при любых концентрациях обратимся к рис. 1-7—1-10 [5].

На рис. 1-7 представлена зависимость $\lg(\gamma_1/\gamma_2)$ (где γ_1 и γ_2 — соответственно коэффициенты активности гомологов спирта и различных растворителей) от мольной доли N для растворов этанола в различных парафиновых углеводородах. При бесконечном разбавлении спирта коэффициент активности углеводорода $\gamma_2 = 1$, отношение $\lg(\gamma_1/\gamma_2)$ превращается в $\lg \gamma_1$, т. е. точка на левой оси ординат определяет значение $\lg \gamma_1$ этанола в данном растворителе. Точка на правой оси ординат дает значение $\lg \gamma_2$ при бесконечном разбавлении данного углеводорода в этаноле. По значениям $\lg \gamma$ определяется ΔG_p по формуле (1-13).

Из данных рис. 1-7 видно, что для всех приведенных углеводородов в области концентраций 0—0,8 мол. долей зависимость $\lg(\gamma_1/\gamma_2)$ от концентрации представлена одной линией, т. е. энергия взаимодействия этанола со всеми алифатическими углеводородами практически одинакова. Свободная энергия растворения алканов ΔG_p (точки на правой оси ординат) увеличивается при переходе от пентана к октану, давая близкое для всех алканов значение $\Delta G_p/\text{сн}$, равное примерно 0,376 кДж/моль.

Зависимость ΔG_p алканов в растворителях различной полярности от числа СН-связей цепи представлена на рис. 1-8. Чем более полярен растворитель, тем сильнее возрастает ΔG_p с удлинением цепи, причем ΔG_p увеличивается аддитивно. Все прямые рис. 1-8 исходят из начала координат.

На рис. 1-9 представлены зависимости $\lg(\gamma_1/\gamma_2)$ от мольной доли спиртов в парафиновых углеводородах. Как видно из рисунка, при бесконечном разбавлении спирта (точки на левой оси ординат) $\lg \gamma_1$ всех спиртов имеют близкие значения, т. е. ΔG_p (табл. 1-4) различных спиртов в данном растворителе изменяется слабо. Однако, по данным этих рисунков, трудно сделать заключение о величине отличия $\lg \gamma_1$ различных спиртов. Поэтому на рис. 1-11 приведены зависимости ΔG_p при $N_1 \rightarrow 0$ от числа СН-связей в цепи спирта, свидетельствующие о том, что все изменения лежат в пределах ошибки опыта. Значит, взаимодействие гидроксильной группы различных спиртов в данном растворителе практически одинаково.

Из рис. 1-9 видно также, что $\lg \gamma_2$ в различных спиртах (точки на правой оси ординат) постепенно уменьшается при переходе от метанола к додеканолу, т. е. ΔG_p уменьшается при увеличении числа метиленовых групп в алифатической цепи спирта.

Следовательно, энергия взаимодействия растворителя увеличивается с ростом числа метиленовых групп в спирте.

В общем случае при растворении вещества изменение взаимодействия происходит вследствие того, что молекулы растворяемого вещества попадают в поле действия сил молекул растворителя и

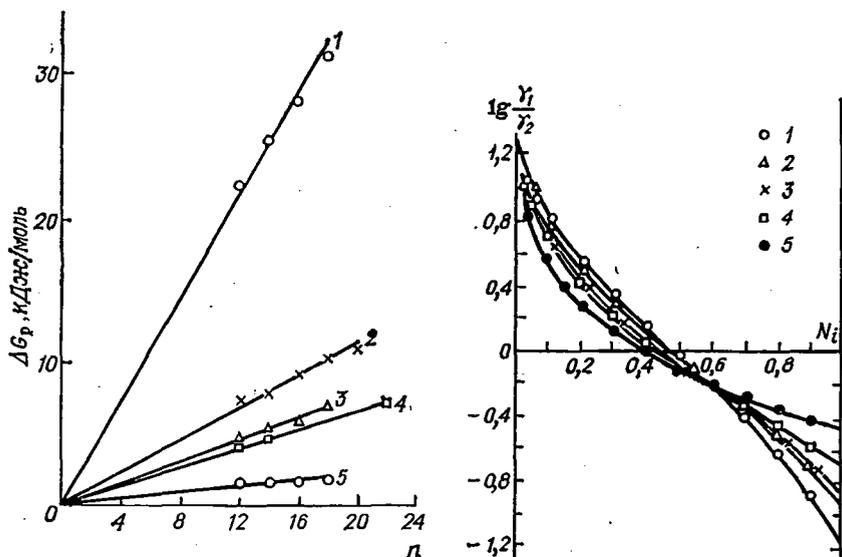


Рис. 1-8. Зависимость ΔG_p алканов от числа С—Н-связей в растворителях: 1 — вода; 2 — ацетонитрил; 3 — этанол; 4 — ацетон; 5 — бензол.

Рис. 1-9. Зависимость $\lg (\gamma_1/\gamma_2)$ от состава раствора для систем алкан—спирт: 1 — метанол; 2 — этанол; 3 — пропанол; 4 — бутанол; 5 — октанол.

межмолекулярное расстояние (упаковка молекул) в растворе изменяется по сравнению с исходными жидкостями. У всех нормальных алифатических углеводородов силовое поле и геометрия молекул примерно одинаковы. Поэтому с одним спиртом пентан, гексан и гептан дают до определенной концентрации одинаковую зависимость (см. рис. 1-7).

ТАБЛИЦА 1-4. Изменение свободной энергии спиртов ($-\Delta G_p$, кДж/моль) при растворении в органических жидкостях [5]

Спирт	Циклогексан	Парафиновый углеводород	Четыреххлористый углеводород	Бензол
Метанол	7,70	6,90	6,70	6,28
Этанол	7,95	7,04	6,28	6,10
Пропанол	7,54	7,20	6,28	6,28
Бутанол	—	6,70	—	5,74
Октанол	—	6,28	—	—
Додеканол	—	—	6,06	—
Средняя величина	7,75	6,90	6,42	6,10

При растворении в данном растворителе спиртов гомологического ряда энергия взаимодействия спирта аддитивна по входящим в него группам. Поэтому гидроксильная группа всех спиртов взаимодействует с данным растворителем практически одинаково, а энергия взаимодействия парафиновой цепочки спирта в соб-

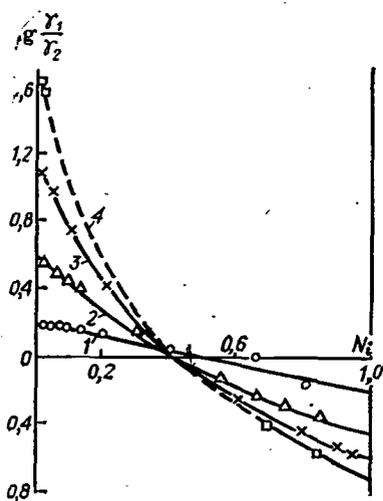
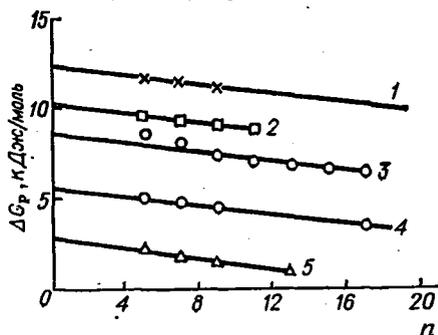


Рис. 1-10. Зависимость $\lg(\gamma_1/\gamma_2)$ от состава раствора для систем:

1 — метанол—вода; 2 — этанол — вода; 3 — пропанол—вода; 4 — бутанол—вода.

Рис. 1-11. Зависимость ΔG_p спиртов в органических растворителях от числа С—Н-связей в алифатической цепи:

1 — циклогексан; 2 — CS_2 ; 3 — гексан; 4 — четыреххлористый углерод; 5 — бензол.



ственной фазе и в растворителе примерно равна. Это объясняет близость значений $\lg \gamma_1$ различных спиртов. На рис. 1-10 приведена зависимость для растворов спиртов в воде, из которой видно, что ΔG_p спиртов в воде резко отличается в гомологическом ряду. Это естественно, так как с удлинением углеводородной цепи ΔG_p изменяется. В случае же органического растворителя (см. рис. 1-9) энергия взаимодействия алифатической цепи спирта в фазе растворителя и фазе спирта практически одинакова.

Легко объяснить причину разного взаимодействия одного растворителя с различными спиртами (точки на правой оси ординат). Чем меньше атомов углерода в алифатической цепи спирта, тем он более полярен как растворитель, т. е. тем значительнее вклад гидроксильной группы, и неполярные вещества взаимодействуют с ним слабее.

Влияние изомерии соединений в процессах растворения сказывается меньше, чем при испарении. Это видно из данных (см. стр. 18), в которых сопоставлены значения $\Delta G'_b$ и $\Delta G'_n$ первичных и вторичных спиртов, имеющих гидроксильную группу в различных положениях. (Здесь $\Delta G'_b$ — свободная энергия взаимодействия группы с водой.)

Показанная выше возможность рассчитывать значения ΔG_p при $N \rightarrow 0$, т. е. γ , лежащие на правой и левой оси ординат

рис. 1-7—1-10, позволяет предсказывать зависимость γ от N при всех концентрациях компонентов, так как уравнения ван-Лаара [6, с. 194]

$$\lg \gamma_1 = \frac{\lg \gamma_1}{N_1 \rightarrow 0} \left[1 + \frac{\lg \gamma_1}{N_1 \rightarrow 0} \cdot \frac{N_1}{1 - N_1} + \frac{\lg \gamma_2}{N_2 \rightarrow 0} \right]^2$$

или Маргулиса [6, с. 192]

$$\lg \gamma_1 = (1 - N_1)^2 \left[\lg \gamma_1 + 2N_1 \left(\lg \gamma_2 - \lg \gamma_1 \right) \right]$$

устанавливают взаимосвязь γ при любой концентрации с γ при $N \rightarrow 0$, а $\lg \gamma$ не что иное, как ΔG_p [см. уравнение (1-13)].

Растворение коллоидных ПАВ (мицеллообразование)

Растворение коллоидных ПАВ происходит иначе, чем всех прочих веществ: после достижения предела растворимости они не выделяются в виде осадка или жидкости, а образуют в растворителе конгломераты размерами от нескольких нанометров до микрометра, называемые мицеллами.

Причиной мицеллообразования является наличие в молекуле сильно полярной группы и гидрофобного радикала. Одна из групп обуславливает тенденцию к растворимости, другая — препятствует ей. При образовании конгломератов возникает энергетически наиболее выгодное состояние системы: гидрофильные группы окружены гидрофильными, а гидрофобные — гидрофобными, аналогично тому, как при адсорбции в системе жидкость — газ или жидкость — жидкость.

Предел истинной растворимости или концентрация, при которой появляются мицеллы, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

Методы определения ККМ и подробный обзор мицеллообразования даны в ряде монографий [7—9]. Достаточно подробно отражено [8, 9] и явление сольubilизации — растворение веществ мицеллярными растворами благодаря внедрению растворяемого вещества вовнутрь мицеллы. Мы остановимся лишь на некоторых зависимостях, которые интересно будет сопоставить с поверхностными свойствами ПАВ.

Для количественного термодинамического рассмотрения явления мицеллообразования необходимо уяснить, являются ли мицеллы отдельной фазой или ассоциатами молекул и правомочно ли к ним применять законы равновесия гетерогенных систем. В литературе по этому вопросу нет единой точки зрения. Под классическое определение фазы мицеллы не подходят, потому что включают конечное число молекул и мицеллу нельзя считать совершенно однородной. Вследствие этого некоторые исследователи

называют мицеллы псевдофазой, но не ясно, что такое псевдофаза. С другой стороны, в ряде термодинамических работ поверхностный слой, имеющий толщину не более нескольких нанометров и тоже не однородный, рассматривается как фаза.

Видимо, вопрос о том, являются ли мицеллы фазой или нет и как их рассматривать термодинамически, можно решить только экспериментально. Зависимость растворимости коллоидного ПАВ от температуры показана на рис. 1-12, на котором приведена диаграмма состояния в воде солей аминов, полученная с помощью определения электрической проводимости в зависимости от концентрации ($\kappa - C$) [10].

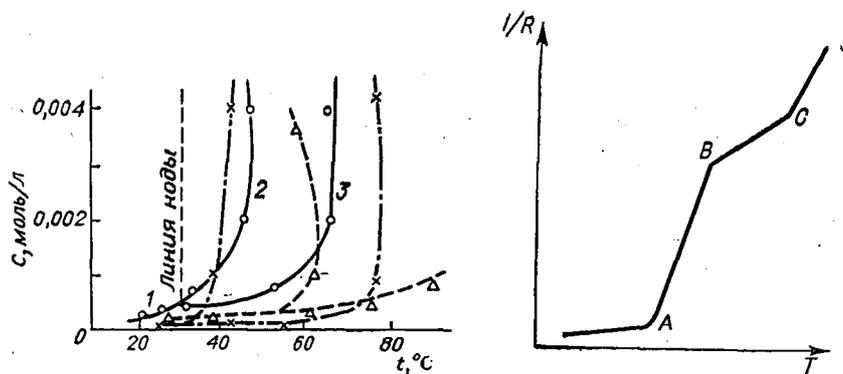


Рис. 1-12. Фазовая диаграмма водных растворов хлористоводородной (O), бромистоводородной (X) и иодистоводородной (Δ) солей октадециламина.

Кривые 1, 2, 3 отвечают равновесиям кристалл—раствор, кристалл — мицеллы, мицеллы — раствор соответственно.

Рис. 1-13. Зависимость электрической проводимости от температуры системы ПАВ—вода.

Типичная зависимость приведена на рис. 1-13. Участок *AB* соответствует переходу ПАВ из кристаллического состояния в мицеллярное, причем точка *A* соответствует появлению мицелл в растворе, а точка *B* — переходу всех кристаллов в мицеллярный раствор. Точка *C* — критическая концентрация мицеллообразования. Участок *AB* в зависимости от концентрации ПАВ может быть больше или меньше и при низких концентрациях практически исчезает.

Для контроля точки перегиба зависимости $\kappa - C$ сопоставляли с визуальными наблюдениями за исчезновением в системе кристаллов и мицелл. Как видно из рис. 1-12, температурная зависимость растворимости ПАВ в воде аналогична фазовой диаграмме лед—вода—пар с тройной точкой. Кривая 1 диаграммы отделяет кристаллы ПАВ в воде от гомогенного раствора ПАВ, кривая 2 — кристаллы ПАВ от мицеллярного раствора и кривая 3 — мицеллярный раствор от истинного раствора. В точке пересечения кривых — сосуществование истинного раствора, кристаллов и мицеллярного раствора. Эту точку часто называют точкой Крафта,

что, видимо, не совсем справедливо, так как сам Крафт связывал эту точку с резким увеличением растворимости, а это не всегда верно. Эту точку также сопоставляют с температурой плавления мыльного геля и с температурой плавления кислоты и парафина с той же длиной цепи. Естественно, что таким образом определенная температура не обязательно есть тройная точка, которая характеризуется не только температурой, но и концентрацией. Несмотря на это, по традиции будем называть тройную точку точкой Крафта, для которой координаты по оси абсцисс и ординат обозначим $T_{кф}$ и $C_{кф}$.

Видимо, единственно строгий метод определения точки Крафта — это построение диаграмм состояния, как это показано на рис. 1-12. Диаграммы состояния могут иметь различный вид в зависимости от свойств ПАВ и растворителей. Приведенная же на рис. 1-12 диаграмма представляет собой лишь маленький участок при очень низких концентрациях ПАВ общей диаграммы состояния. При более высоких концентрациях растворы ПАВ проходят ряд превращений: студнеобразное состояние, жидкокристаллическое и т. д.

Сам вид диаграммы растворимости с тройной точкой и ее аналогия с фазовой диаграммой говорят о том, что мицеллы можно рассматривать как фазу. Применим к этой диаграмме правило фаз Гиббса: $C = K - \Phi + 2$ (где C — число степеней свободы; K — число компонентов; Φ — число фаз). Для любой из трех кривых диаграммы при постоянном давлении правило фаз записывается: $C = 2 - 2 + 1$. Для точки Крафта, принимая мицеллы за фазу, имеем: $C = 2 - 3 + 1 = 0$. Следовательно, при сосуществовании трех фаз число степеней свободы равно 0. В этом случае мы должны иметь точку, что и наблюдается на самом деле и является дополнительным подтверждением правильности положения о том, что мицеллы можно рассматривать как фазу.

Тогда в соответствии с законами распределения уравнение молекулярной растворимости имеет вид

$$N_p/N_k = \exp(\Delta G_{p,k}/RT) \quad (1-15)$$

где N_p — мольная доля ПАВ в растворе; N_k — мольная доля ПАВ в кристалле (во многих случаях равна 1, так как в твердой фазе растворитель присутствует редко); $\Delta G_{p,k}$ — свободная энергия растворения кристаллического ПАВ.

Как показано выше, $\Delta G_{p,k}$ аддитивна по числу групп, входящих в молекулу ПАВ:

$$\Delta G_{p,k} = \Delta G_{Гр} + \Delta G_{Хр} - \Delta G_{Гк} - \Delta G_{Хк} \quad (1-16)$$

где $\Delta G_{Гр}$, $\Delta G_{Хр}$, $\Delta G_{Гк}$, $\Delta G_{Хк}$ — свободные энергии взаимодействия полярной (Г) и неполярной (Х) групп в растворителе (индекс «р») и кристалле (индекс «к»).

Аналогично для распределения молекул ПАВ между молекулярным раствором и мицеллами закон распределения записывается

$$N_p/N_m = \exp(\Delta G_{p,m}/RT) \quad (1-17)$$

где N_m — мольная доля ПАВ в мицелле; $\Delta G_{p,m}$ — энергия распределения ПАВ между раствором и мицеллами.

В соответствии с правилом аддитивности

$$\Delta G_{p,m} = \Delta G_{Гр} + \Delta G_{Хр} - \Delta G_{Гм} - \Delta G_{Хм} \quad (1-18)$$

где индекс «м» относится к мицелле.

Уравнения (1-17) и (1-18) хорошо объясняют известную зависимость ККМ в воде от длины алифатической цепи [7]

$$\lg C_{ККМ} = A - Bn_c \quad (1-19)$$

где A и B — постоянные; n_c — число атомов углерода в алифатической цепи.

Известное уравнение (1-19) есть частный случай уравнений (1-17) и (1-18). Действительно, в уравнении (1-17) N_p есть ККМ в мольных долях, а постоянная A в уравнении (1-19) равна $\lg N_m$. В соответствии с физическим смыслом и нижеприведенными расчетами $B = \Delta G'_m/RT$ — свободная энергия мицеллообразования на один атом углерода ($\Delta G'_m = \Delta G_{p,m}/n_c$). Взаимодействие полярных групп с водой в растворе и мицелле практически одинаково, т. е. $\Delta G_{Гр} = \Delta G_{Гм}$, и тогда из уравнения (1-18) получаем: $\Delta G_{p,m} = \Delta G_{Хр} - \Delta G_{Хм}$. Следовательно, процесс мицеллообразования описывается формулой распределения, как и процесс молекулярного растворения.

В табл. 1-5, данные которой заимствованы из книги Шиноды и др. [7], приведены значения $\Delta G'_m$ и A . Из таблицы видно, что все ПАВ, имеющие одну ионную группу, обладают практически одинаковым значением $\Delta G'_m = 1,7$ кДж/моль, а для неколлоидных ПАВ и алкилглюкозидов $\Delta G'_m = 3,0$ кДж/моль, причем эти значения в приведенных температурных интервалах постоянны. Интересно, что работа адсорбции ПАВ в системе жидкость—газ на один атом углерода также равна примерно 2,9 кДж/моль для неколлоидных ПАВ и около 1,7 кДж/моль для коллоидных.

ТАБЛИЦА 1-5. Значения коэффициента A и $\Delta G'_m$ в уравнении (1-19)

ПАВ, л	$t, ^\circ\text{C}$	$A, \text{ моль/л}$	$\Delta G'_m, \text{ кДж/моль}$	ПАВ	$t, ^\circ\text{C}$	$A, \text{ моль/л}$	$\Delta G'_m, \text{ кДж/моль}$
RCOOK	25	43	1,63	RSO ₃ Na	45	26	1,79
	45	55	1,77		RNH ₃ Cl	45	62
RSO ₃ Na	40	39	1,75	RN(CH ₃) ₃ Br	60	59	1,85
	50	43	1,81	RCH(COOK) ₂	25	35	1,25
				Алкилглюкозиды	25	430	3,01

метиленовых групп ЦТАБ. Авторы отмечают, что ни рифордовая модели не получили подтверждения в их

Проливает свет на структуру мицелл рассмотрение термических функций, определяемых по формулам:

$$\Delta G_m = RT \ln N_{\text{ККМ}}; \Delta S_m = -\frac{d\Delta G_m^*}{dT}; \Delta H_m = \Delta G_m + T\Delta S_m$$

Результаты расчета [15] представлены в табл. 1-6, из видно, что в гомологическом ряду ΔG_m аддитивно умень с увеличением длины алифатической цепи и инкремент одну СН-связь для приведенных в таблице соединений од и равен

$$\Delta G'_m = -\frac{d\Delta G_m}{dn} = 0,85 \text{ кДж/моль}$$

т. е. ΔG_m молекул ионного типа слабо зависит от прилярной группы, а определяется в основном алифатическим калом. В соответствии с рифовой моделью ΔG_m можно рас как разность свободных энергий алифатического радикала и фазе алифатического углеводорода по данным шкалы ме кулярных связей (см. табл. 1-13):

$$\Delta G_m = \Delta G_B - \Delta G_0$$

Согласно данным шкалы, разность энергий на одну СИ равна 1,76 кДж/моль. В системе вода—алифатический углев работа адсорбции неколлоидных ПАВ на одну СН-связь равна 1,76 кДж/моль, в то время как в системе вода— она несколько меньше: 1,5 кДж/моль (см. гл. 2, стр. 127 коллоидных ПАВ работа адсорбции в системе вода—али ский углеводород равна 1,1 кДж/моль, а в системе вода—воз 0,92 кДж/моль (см. стр. 124). Таким образом, значение $\Delta G'_m$ к значению работы адсорбции этих ПАВ в системе вода— Это дает представление о мицелле как о свернутом (замк адсорбционном слое.

Тот факт, что свободная энергия мицеллообразования к свободной энергии адсорбции в системе вода—воздух в о далекой от насыщения, указывает на сравнительно низку ность алифатических радикалов в мицелле по сравнению с жидкого углеводорода.

Различие в значениях $\Delta G'_m$ коллоидных и неколлоидны можно объяснить тем, что часть метиленовых групп молеку лoidalных ПАВ втянута в водную фазу благодаря хорошей

* ΔS_m определяли как тангенс угла наклона зависимости ΔG_m от

ТАБЛИЦА 1-6. Термодинамические функции мицеллообразования коллоидных ПАВ в водной среде ($T = 298^\circ\text{C}$) [15]

ПАВ	$C_{\text{ККМ}}$ моль/л	ΔG_{M} кДж/моль	ΔH_{M} кДж/моль	$\frac{\Delta S_{\text{M}}}{\text{кДж}} \cdot \text{K}$	$\Delta G_{\text{теор}}$ кДж/моль	$\eta_{\text{в}}$	$\frac{\eta_{\text{в}}}{\pi}$	$\Delta G'_{\text{M}}$
Алкилсульфонаты								
$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{SO}_3\text{Na}$	0,153	-14,60	-1,45	0,44	-25,00	7,1	0,42	0,83
$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{SO}_3\text{Na}$	$41,0 \cdot 10^{-3}$	-17,90	-0,89	0,057	-30,90	8,8	0,42	0,88
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3\text{Na}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	-21,93	0,16	0,073	-36,75	10,4	0,42	0,93
$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{SO}_3\text{Na}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	-25,36	0,47	0,050	-42,63	11,7	0,41	
$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{K}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	-21,63	-0,83	0,070	-36,73	10,3	0,41	
Мыла жирных кислот								
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COONa}$	0,159	-14,74	-1,81	0,043	-25,00	7,0	0,41	0,75
$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{COONa}$	$28,3 \cdot 10^{-3}$	-18,84	3,01	0,073	-33,81	10,2	0,44	0,85
$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{COONa}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	-22,22	-1,02	0,072	-39,70	11,9	0,44	
$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{COOK}$	$25,3 \cdot 10^{-3}$	-19,07	-1,62	0,060	-33,81	10,0	0,44	0,83
$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{COOK}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	-22,40	-3,43	0,064	-39,70	11,8	0,44	
Первичные алкилсульфаты								
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_4\text{Na}$	0,131	-15,00	-0,56	0,050	-25,00	6,8	0,40	0,86
$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{SO}_4\text{Na}$	$8,16 \cdot 10^{-3}$	-21,87	0,16	0,074	-36,75	10,1	0,40	0,86
$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	$2,05 \cdot 10^{-3}$	-25,30	1,03	0,090	-42,63	11,8	0,41	
Вторичные алкилсульфаты								
$2\text{-C}_{10}\text{H}_{21}(\text{SO}_4\text{Na})$	$47,4 \cdot 10^{-3}$	-17,51	0,52	0,061	-30,90	9,1	0,43	0,83
$2\text{-C}_{14}\text{H}_{25}(\text{SO}_4\text{Na})$	$3,27 \cdot 10^{-3}$	-24,13	2,64	0,090	-42,63	12,6	0,43	
Четвертичные аммониевые основания								
$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	$14,2 \cdot 10^{-3}$	-20,45	-1,72	0,060	-36,75	11,1	0,44	0,91
$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	-24,10	-5,56	0,060	-42,63	12,6	0,43	0,81
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	$0,90 \cdot 10^{-3}$	-27,33	-11,03	0,085	-48,51	14,4	0,44	0,90
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$	$11,4 \cdot 10^{-3}$	-21,05	4,21	0,057	-36,75	10,7	0,43	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$	$0,62 \cdot 10^{-3}$	-28,26	-16,19	0,041	-48,51	13,8	0,42	
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	-22,94	-7,10	0,053	-36,75	9,4	0,38	
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	$14,7 \cdot 10^{-3}$	-20,41	-0,69	0,070	-36,75	11,1	0,44	$\Delta G'_{\text{M}} = 0,85$

римости молекул в водной фазе и непрерывному обмену с молекулами мицеллы. Если часть углеводородной цепи вытянута из мицеллы в водную фазу, то число СН-связей молекулы ПАВ в воде может быть рассчитано по формуле

$$n_{\text{в}} = \frac{\Delta G_{\text{теор}} - \Delta G_{\text{эксп}}}{\Delta G'_{\text{СН}}} = \frac{1,47n - \Delta G_{\text{м}}}{1,47}$$

где $\Delta G_{\text{теор}}$, $\Delta G_{\text{эксп}}$ — теоретическое и экспериментальное значения свободной энергии мицеллообразования; $\Delta G'_{\text{СН}} = 1,47$ кДж/моль — инкремент $\Delta G_{\text{теор}}$ на одну СН-связь с учетом менее плотной упаковки алифатической цепи в мицелле по сравнению с углеводородной фазой; n — общее число СН-связей в молекуле ПАВ.

Относительное число втянутых в воду СН-связей равно $n_{\text{в}}/n$. Таким образом были определены значения $n_{\text{в}}$ и $n_{\text{в}}/n$ ряда соединений (см. табл. 1-6). Примечательно, что для всех соединений получилось практически постоянное значение $n_{\text{в}}/n$, тогда как $n_{\text{в}}$ изменяется в гомологическом ряду.

Приведем в качестве примера расчет для цетилтриметиламмоний бромида. Из табл. 1-6 следует, что при 25 °С $\Delta G_{\text{м}} = 27,3$ кДж/моль, а теоретическое значение $\Delta G_{\text{теор}} = 1,47 \cdot 33 = 48,5$ кДж/моль. Число СН-связей, втянутых в воду, равно 14 (или семи метиленовым группам), что составляет 43% от всей углеводородной цепи.

Тот факт, что относительное число метиленовых групп, находящихся в воде ($n_{\text{в}}/n$), есть величина постоянная независимо от класса коллоидных ПАВ и длины углеводородной цепи, заставляет отказаться от статических моделей, согласно которым постоянным должно было бы быть значение $n_{\text{в}}$ в гомологическом ряду. Наблюдаемая картина говорит об определяющем влиянии кинетической энергии, которая у всех молекул одинакова и является лишь функцией температуры, т. е. коллигативным свойством вещества.

В настоящее время нет сомнения в существовании непрерывного взаимобмена между молекулами раствора и мицеллы и более корректной представляется следующая динамическая модель мицеллы: во время непрерывного обмена одни молекулы входят в мицеллу, другие — выходят, но среднестатистически получается определенная втянутость молекул в фазу, в которой они растворимы.

Анализируя данные табл. 1-6, следует отметить, что значения энтропии мицеллообразования независимо от структуры ПАВ близки между собой и находятся в пределах $(4,2 + 8,4) \times 10^{-2}$ кДж/(моль · К) для ионных коллоидных ПАВ. Близкие значения энтропии свидетельствуют в пользу фазовой природы мицелл.

Распределение вещества между двумя несмешивающимися фазами

Процесс распределения вещества описывается общей формулой

$$K_p = N_o/N_v = \exp\left(\frac{\Delta G_{o-v}}{RT}\right) \quad (1-25)$$

где N_o и N_v — мольные доли вещества в органической и водной фазах; ΔG_{o-v} — свободная энергия распределения.

Во многих работах коэффициент распределения K_p записывается как отношение активностей: $a_v/a_o = K_p$. Формула получается из условия равенства химических потенциалов $\mu_v = \mu_o$ при выражении концентрации через активности:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a$$

Для идеального раствора $\mu = \mu^\circ + RT \ln N$. Стандартный химический потенциал μ° , как вытекает из этого выражения, есть потенциал вещества при $N = 1$, т. е. равен химическому потенциалу чистого вещества.

Справедливость такого выражения концентрации и стандартного состояния, как известно, вытекает из закона Рауля: поскольку химический потенциал вещества в растворе равен химическому потенциалу пара вещества над раствором μ_p , а давление пара вещества, по закону Рауля, пропорционально его мольной доле в растворе, то

$$\mu = \mu_p = \mu_p^\circ + RT \ln P_p = \mu_p^\circ + RT \ln NP_\chi \quad (1-26)$$

где μ_p° — стандартный химический потенциал пара; P_p — давление пара вещества над раствором; P_χ — давление пара над чистым веществом.

Химический потенциал чистого вещества μ_χ равен химическому потенциалу пара над чистым веществом $\mu_{\chi,p}$:

$$\mu_\chi = \mu_{\chi,p} = \mu_p^\circ + RT \ln P_\chi \quad (1-27)$$

Из уравнений (1-26) и (1-27) получаем:

$$\mu = \mu_\chi + RT \ln N \quad (1-28)$$

Из уравнения (1-28) видно, что μ отличается от μ_χ только на величину $RT \ln N$. Следовательно, потенциальная энергия идеального раствора и чистого вещества, определяемая межмолекулярным взаимодействием, одинакова.

Переходя к реальному раствору, получаем:

$$\mu = \mu_\chi + RT \ln a = \mu_\chi + RT \ln \gamma + RT \ln N \quad (1-29)$$

где $a = N\gamma = P_r/P_\chi$.

Уравнение (1-29) показывает, что член $RT \ln \gamma$ представляет собой разность химических потенциалов вещества в растворе и чистого вещества за вычетом $RT \ln N$, т. е. обусловлен

изменением межмолекулярного взаимодействия при растворении. Изменение этой энергии рассчитывают по формуле (1-13). Для разбавленных растворов это уравнение получил Батлер [4]. Однако из приведенных соображений не видно, что оно имеет концентрационные ограничения.

Поскольку при равновесии химические потенциалы вещества в граничащих фазах равны, а стандартные состояния во всех растворителях одинаковы, то имеем:

$$\mu_{\text{ч}} + RT \ln a_1 = \mu_{\text{ч}} + RT \ln a_2 \quad (1-30)$$

Следовательно, $a_1 = a_2$ и коэффициент распределения, рассчитанный как отношение активностей, независимо от природы фаз и распределяемого вещества равен единице. Отсюда следует, что нет смысла выражать коэффициент распределения как отношение активностей.

Уравнение (1-30) можно представить в виде

$$\mu_{\text{ч}} + RT \ln N_{\text{о}} + RT \ln \gamma_{\text{о}} = \mu_{\text{ч}} + RT \ln N_{\text{в}} + RT \ln \gamma_{\text{в}}$$

Отсюда следует [4]

$$RT \ln \frac{N_{\text{о}}}{N_{\text{в}}} = RT \ln \frac{\gamma_{\text{в}}}{\gamma_{\text{о}}} \text{ или } \frac{N_{\text{о}}}{N_{\text{в}}} = \frac{\gamma_{\text{в}}}{\gamma_{\text{о}}} \quad (1-31)$$

С учетом уравнения (1-13) получаем

$$\Delta G_{\text{р.о}} - \Delta G_{\text{р.в}} = RT \ln \frac{N_{\text{о}}}{N_{\text{в}}}$$

где $\Delta G_{\text{р.о}}$ и $\Delta G_{\text{р.в}}$ — свободные энергии растворения чистого вещества в органической и водной фазах.

Из сопоставления этого уравнения с (1-25) видно, что разность свободных энергий растворения вещества в двух фазах равна свободной энергии перехода вещества из одной фазы в другую [4]:

$$\Delta G_{\text{о-в}} = \Delta G_{\text{р.о}} - \Delta G_{\text{р.в}} \quad (1-32)$$

Таким образом, коэффициент распределения, взятый как отношение мольных долей вещества в граничащих фазах, хотя и не обязательно постоянен, но отражает разность энергий межмолекулярного взаимодействия вещества в фазах и связан с истинным аналитическим распределением вещества.

В табл. 1-7 приведены значения коэффициентов активностей различных веществ в воде и органических растворителях при бесконечном разведении, найденные по данным давления насыщенного пара над раствором, а также коэффициенты распределения этих веществ в системе жидкость—жидкость. Из данных таблицы видно, что отношение коэффициентов активности равно коэффициенту распределения, найденному как отношение мольных долей. Отношение активностей во всех случаях практически равно единице. Аналогичные результаты получены и при высоких концентрациях компонентов, только в этом случае наблюдается больший разброс данных.

ТАБЛИЦА 1-7. Сопоставление экспериментальных и расчетных (по коэффициентам активности) значений коэффициентов распределения [16]

Вещество	Органический растворитель	γ_o^∞	γ_B^∞	$K_{p,расч} = \frac{\gamma_o^\infty}{\gamma_B^\infty}$	$K_{p,эксп}$	$\frac{K_{p,расч}}{K_{p,эксп}} = \frac{a_o}{a_B}$
Пропиловый спирт	Гексан	42,4	11,7	3,6	3,9	0,923
	Циклогексан	76	11,7	6,5	6,7	0,970
	Четыреххлористый углерод	24,6	11,7	2,1	2,3	0,913
Бутиловый спирт	Гексан	38,1	44,4	0,85	0,72	1,18
	Циклогексан	72,5	44,4	1,6	1,5	1,06
	Четыреххлористый углерод	23,5	44,4	0,53	0,52	1,02
Бром	Четыреххлористый углерод	1,88	264	0,0071	0,0066	1,07
	Циклогексан	1,62	4,66	0,35	0,36	0,97
Диэтиламин	Четыреххлористый углерод	0,74	4,66	0,16	0,17	0,94
	Циклогексан	1,04	63,1	0,016	0,016	1,00
Триметил-амин	Циклогексан	1,04	63,1	0,016	0,016	1,00
Этиламин	Гептан	2,95	0,49	6,0	7,2	0,83
	Пропил-амин	2,63	2,06	1,28	1,23	1,04

При высоких концентрациях

		γ_o	γ_B	$K_{p,расч} = \frac{\gamma_o}{\gamma_B}$	$K_{p,эксп}$	$\frac{K_{p,расч}}{K_{p,эксп}}$
Пропиловый спирт	Бензол	3,25	11,2	0,29	0,23	1,2
		3,45	11,0	0,31	0,30	1,2
		2,60	10,5	0,25	0,18	1,4
		1,75	9,0	0,20	0,15	1,3

Теперь рассмотрим процесс растворения одной жидкости в другой как частный случай распределения вещества между собственной фазой и жидкостью. В собственной фазе молярная доля вещества может быть принята равной единице и уравнение для химического потенциала раствора запишется:

$$\mu_p = \mu_{ч} = \mu_{ж} \text{ и } \mu_p = \mu_{ч} + RT \ln a_p$$

где $\mu_{ж}$ — химический потенциал растворяемой жидкости; a_p — активность в растворе.

Откуда

$$RT \ln a_p = 0 \text{ и } a_p = 1 \quad (1-33)$$

т. е. активность вещества в насыщенном растворе, так же как и в чистом веществе, всегда равна единице и пользоваться при этом методом активностей нет смысла. С учетом уравнения (1-33) для насыщенных растворов [4] имеем:

$$\Delta G_p = RT \ln N = -RT \ln \gamma \text{ или } \bar{\gamma} = 1/N \quad (1-34)$$

Стандартное состояние «чистое вещество» имеет ряд преимуществ. Оно, как правило, реализуется, так как почти все вещества стабильны при обычных температурах. Большинство справочных данных по коэффициентам активности отнесено именно к этому стандартному состоянию.

При выборе стандартного состояния «чистое вещество» коэффициенты активности можно применять для математических выводов, а не для расчетов. Для последних гораздо удобнее употреблять значения свободной энергии (ΔG), однозначно связанные с коэффициентом активности, но имеющие энергетическую размерность и четкий физический смысл: энергия межмолекулярного взаимодействия, которая аддитивна по входящим в молекулу группам.

Рассмотрим взаимосвязь между структурой молекулы ПАВ и распределением в системе жидкость—жидкость. В табл. 1-8 приведены значения $\Delta G_{p,o}$ и $\Delta G_{p,v}$, найденные [17] по рисункам типа 1-9. Из данных таблицы видно, что $\Delta G_{p,o}$ определяется в основном вкладом, вносимым сложнотерпеноидной группой, т. е. алифатические группы эфира взаимодействуют в собственной фазе и с приведенными растворителями с близкой энергией. В то же время $\Delta G_{p,v}$ эфиров в воде резко отличаются в гомологическом

ТАБЛИЦА 1-8. Свободные энергии (в кДж/моль) растворения и распределения сложных эфиров в системе вода—органический растворитель

Растворитель	Вещество	$\Delta G_{p,v}$	$\Delta G_{p,o}$	ΔG_{o-v} по уравнению (1-32)	ΔG_{o-v} по уравнению (1-25)
Гексан	Этилацетат	9,9	3,15	-6,7	-7,1
	Пропилацетат	13,3	3,10	-10,2	-10,5
	Бутилацетат	16,7	3,10	-13,6	-14,0
Циклогексан	Этилацетат	9,9	3,18	-6,7	-7,1
	Пропилацетат	13,3	3,31	-10,0	-10,3
	Бутилацетат	16,7	3,10	-13,6	-14,4
CCl ₄	Этилацетат	9,9	0,75	-9,1	-9,0
	Пропилацетат	13,3	0,96	-12,3	-12,4
	Бутилацетат	16,7	0,84	-15,9	-15,1

ряду, увеличиваясь по абсолютному значению на 1,76 кДж/моль с удлинением углеводородной цепи эфира на одну СН-связь. В соответствии с уравнением (1-32) $\Delta G_{o-в}$ находят как разность $\Delta G_{p,o}$ и $\Delta G_{p,в}$.

С другой стороны, определены значения K_p [10] этих же эфиров в системе вода—органический растворитель. Результаты представлены на рис. 1-14. Для сравнения приведены K_p спиртов. По известным значениям K_p по формуле (1-25) найдены значения $\Delta G_{o-в}$ (см. табл. 1-8). Из сопоставления данных двух последних столбцов видно, что уравнение (1-32) выполняется идеально. Это свидетельствует о правильности методик определения свободной энергии, на что указывал еще Батлер [4].

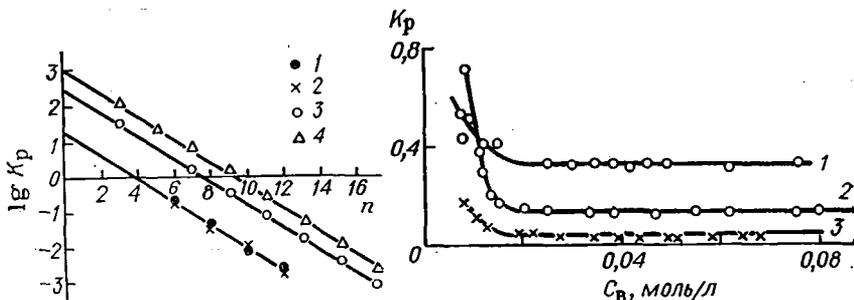


Рис. 1-14. Зависимость коэффициента распределения от числа СН-связей в алифатической цепи распределяемого вещества в системах:

1 — сложные эфиры—вода—гексан; 2 — сложные эфиры—вода—циклогексан; 3 — спирты—вода—четырёххлористый углерод; 4 — спирты—вода—циклогексан.

Рис. 1-15. Зависимость $K_p = C_в/C_o$ этилацетата в системах вода—циклогексан (1), вода— CCl_4 (2) и пропилацетата в системе вода— CCl_4 (3) от их концентрации в воде ($C_в$). C_o — концентрация этил- и пропилацетата в органической фазе.

Из данных рис. 1-14 следует, что как для сложных эфиров, так и для других производных алифатического ряда $\lg K_p$ является линейной функцией числа СН-связей углеводородной цепи, причем зависимости их параллельны. Тангенс угла наклона прямых, равный 0,31, представляет собой значение $\lg K_p$ на СН-связь. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, есть значение $\lg K_p$, приходящееся на функциональную группу. Таким образом, $\lg K_p$, а следовательно, и $\Delta G_{o-в} = RT \lg K_p$ являются величинами аддитивными по входящим в молекулу группам:

$$\lg K_p = \lg K_{pX} + n \lg K_{pCH} \text{ и } \Delta G_{o-в} = \Delta G_{o-вX} + n \Delta G_{o-вCH}$$

Из данных табл. 1-8 и рис. 1-14 следует, что с ростом углеводородной цепи на одну СН-связь свободная энергия распределения $\Delta G_{o-в}$ уменьшается на 1,76 кДж/моль. Это значение совпадает со значением свободной энергии растворения алифатических углеводородов в воде, подтверждая сделанный выше вывод о близости энергии взаимодействия алифатической цепи ПАВ в собственной фазе и с алифатическими углеводородами.

В соответствии с законами аддитивности определены $\Delta G_{o-в}$, $\Delta G_{г-г}$ и ΔG_{p-o} отдельной сложнoэфирной группы (табл. 1-9). Из данных таблицы видно, что и в этом случае уравнение (1-32) выполняется хорошо.

ТАБЛИЦА 1-9. Значения свободной энергии распределения и растворения (в кДж/моль) сложнoэфирной группы —COO— (при 20° С)

Система	$\Delta G_{o-в}$	$\Delta G_{p-в}$	ΔG_{p-o}
Вода—гексан	7,1	4,2	—3,1
Вода—циклогексан	7,1	4,2	—3,1
Вода—четырёххлористый углерод	5,3	4,2	—0,84

Следует учитывать, что формула (1-25) применима в случае растворов веществ, не димеризующихся, не диссоциирующих и не образующих химических связей с растворителями фаз. Одним из показателей отсутствия этих взаимодействий служит постоянство значений коэффициента распределения K_p , рассчитанных по формуле (1-25). При непостоянстве K_p надо в каждом отдельном случае учитывать диссоциацию и ассоциацию. Часто при очень низких концентрациях наблюдается непостоянство K_p , даже если его значение было постоянно в широких концентрационных пределах. Это относится, например, к растворам эфиров, аминов, соединений, образующих слабые водородные связи с водой и т. д. (рис. 1-15). Рассмотрим зависимости K_p от строения распределяемого вещества и свойств фаз.

При исследовании экстракции определенного вещества различными растворителями важно знать зависимость K_p от природы растворителей фаз. В данном случае, вероятно, лучший результат можно получить с помощью зависимости коэффициента распределения от межфазного натяжения, которая выражается формулой, полученной впервые Улигом [18] и подтвержденной затем многими исследователями [19—22]:

$$K_p = \exp \left(\frac{\sigma_0 S_0 + \Delta G_{\text{молек}}}{RT} \right) \quad (1-35)$$

где σ_0 — межфазное натяжение чистых растворителей; S_0 — средняя поверхность поперечного сечения молекулы; $\Delta G_{\text{молек}}$ — энергия взаимодействия растворенных молекул с молекулами растворителя.

Улиг получил это выражение, используя формулу Максвелла—Больцмана $K_p = \exp(-\Delta G_p/RT)$, где ΔG_p — работа растворения, равная, согласно Зискинду и Казарновскому [21]: $\Delta G_p = \Delta G_m - 4\pi r^2 \sigma_0 N$. Произведение $\sigma_0 S_0$ Улиг считал работой перехода

молекулы через поверхность раздела фаз. Однако с таким объяснением согласиться нельзя, так как активационный барьер может влиять на кинетический фактор — скорость перехода вещества из фазы в фазу, а не разность энергетических состояний вещества в граничащих фазах. Активационный барьер может быть высоким, а разность энергетических уровней в начальном и конечном состояниях небольшой, и наоборот. Это подтверждается и экспериментально. Если понижать поверхностное натяжение с помощью сильно поверхностно-активных веществ, не взаимодействующих с распределяемым веществом, т. е. понижающих барьер, но не изменяющих потенциал вещества в фазе, то коэффициент распределения не изменяется.

Присутствие члена $\sigma_0 S_0$ в уравнении (1-35) может быть объяснено [22], если принять, что свободная энергия растворения равна энергии взаимодействия растворенных молекул с молекулами растворителя $G_{\text{молек}}$ за вычетом энергии того объема растворителя, который вытеснила растворенная молекула ($G_{\text{р-ля}}$), т. е. энергии разрыва связей между молекулами растворителя в объеме, равном объему растворяемой молекулы

$$\Delta G_p = G_{\text{молек}} - G_{\text{р-ля}}V \quad (1-36)$$

где V — мольный объем растворенного вещества.

Подставляя уравнение (1-36) в (1-25), получаем

$$\begin{aligned} K_p &= \exp \left(\frac{G_{\text{молек. о}} - G_{\text{р-ля о}}V - G_{\text{молек. в}} + G_{\text{р-ля в}}V}{RT} \right) = \\ &= \exp \left(\frac{\Delta G_{\text{р-ля}}V - \Delta G_{\text{молек}}}{RT} \right) \end{aligned} \quad (1-37)$$

где $\Delta G_{\text{р-ля}}V$ — разность энергий взаимодействия растворителей на единицу объема распределяемой молекулы.

Если молекулы растворителей химически не взаимодействуют друг с другом, не взаимосмешиваются и не ориентируются

$$\Delta G_{\text{р-ля}}V = \sigma_0 S_0$$

На этом же условии основано и правило Антонова (см. стр. 92). Системы с низким межфазным натяжением, как правило, не удовлетворяют этим условиям. Поэтому Винь [19] получил перегиб на прямой $\lg K_p - \sigma$ при $\sigma \approx 10^{-2}$ Дж/м². Аналогичные результаты получены и нами [22].

Итак, физическую суть уравнения (1-35) можно объяснить следующим образом. Коэффициент распределения является функцией разности энергий взаимодействия распределяемого вещества с молекулами фаз и разности энергий межмолекулярного взаимодействия самих фаз. Этим объясняется экспоненциальная зависимость коэффициента распределения от межфазного натяжения и размера распределяемой молекулы.

На рис. 1-16 приведены зависимости $\lg K_p$ различных аминов от межфазного натяжения в системе жидкость—жидкость. По углу

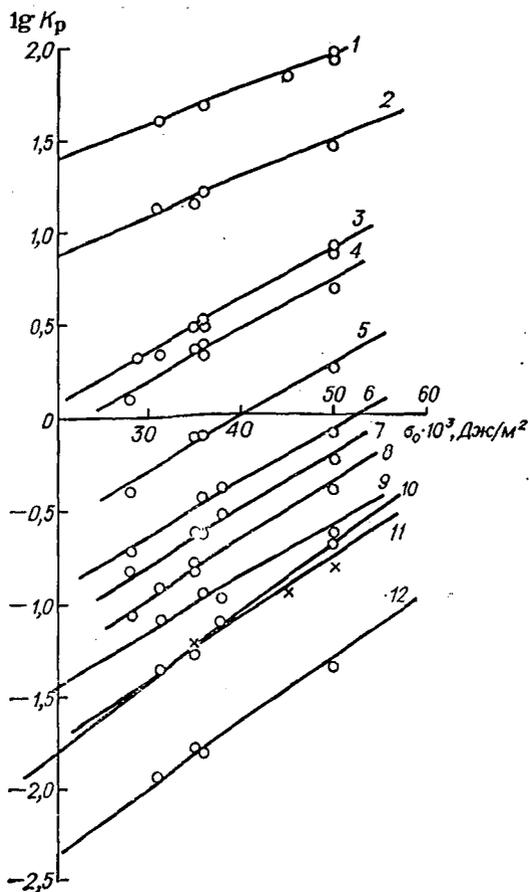


Рис. 1-16. Зависимость K_p аминов от межфазного натяжения σ_0 в системе вода—органический растворитель [19]:

1 — аммиак; 2 — метиламин; 3 — этиламин; 4 — диметиламин; 5 — пропиламин; 6 — триметиламин; 7 — диэтиламин; 8 — бутиламин; 9 — анлин; 10 — бензиламон; 11 — циклогексиламин; 12 — гексиламин.

Растворитель	$\sigma_0 \cdot 10^{-3}$, Дж/м ²	Растворитель	$\sigma_0 \cdot 10^{-3}$, Дж/м ²
Метиленхлорид	28	Ксилол	38
Дихлорэтан	31	Четыреххлористый угле-	
Ароматические углево-		род	45
дороды	36	Парафиновые углево-	
		дороды	50

наклона прямых определены [23] значения S_0 и сопоставлены со значениями, рассчитанными по формуле

$$S_0 = \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} N^{1/3}$$

а по отрезку на оси ординат найдены значения $\Delta G_{\text{молек}}$. В табл. 1-10 сопоставлены эти значения для гомологического ряда первичных аминов, а также циклических и некоторых вторичных и третичных аминов. Во всех приведенных случаях рассчитанные значения S_0 практически совпадают с экспериментальными. Однако у вторичных и третичных аминов с длинными алифатическими цепями (в таблице не приведены) значения S_0 не совпадают, а прямая $\lg K_p - \sigma$ будет иметь наклон, обратный наклону прямой для первичных аминов. Отклонение от указанных зависимостей можно, вероятно, объяснить тем, что в водной фазе алкильные группы одной молекулы взаимодействуют между собой. У соединений с короткими цепями этого не наблюдается, так как их алифатические группы не имеют стерических возможностей для внутримолекулярного взаимодействия.

ТАБЛИЦА 1-10. Значения S_0 , $\Delta G_{0-В}$ и ΔG_M аминов

Вещество	$S_0 \cdot 10^{-5}$, м ² /моль		$\Delta G_{0-В}$, кДж/моль				$\Delta G_{\text{молек}}$, кДж/моль	
	рассчитанное	экспериментальное	алифатический углеводород — вода	бензол — вода	алифатический углеводород — вода	бензол — вода	рассчитанное	экспериментальное
Аммиак	0,84	0,92	11,3	9,6	10,9	9,6	6,7	6,28
Метиламин	1,1	1,1	8,38	6,28	8,16	6,7	3,05	3,27
Этиламин	1,4	1,4	5,02	2,93	5,02	2,85	-2,14	-2,26
Пропиламин	1,6	1,5	1,40	-0,58	1,55	-0,71	-6,28	-6,28
Бутиламин	1,8	1,7	-2,10	-4,1	-2,22	-4,6	-10,5	-10,9
Гексиламин	2,2	1,9	-9,20	-10,9	-7,52	-10,5	-17,6	-17,2
Анилин	1,7	1,6	-2,70	-5,02	-2,27	-5,27	-11,1	-10,5
Бензиламин	1,9	1,9	-6,28	-8,4	-4,19	-6,70	-15,5	-13,8
Циклогексиламин	2,0	1,9	—	—	-4,60	-7,53	—	-14,2
Диметиламин	1,4	1,4	5,02	4,1	5,02	3,93	-2,51	-3,14
Диэтиламин	1,9	1,7	-2,10	-2,93	-1,70	-3,68	-10,0	-10,0
Триметиламин	1,7	1,6	-0,84	-2,47	-0,71	-2,80	-8,8	-8,38

Зависимость $\Delta G_{\text{молек}}$ от числа СН-связей в алифатической цепи прямолинейна в гомологическом ряду первичных аминов (рис. 1-17). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает значение энергии на аминогруппу $\Delta G'_{\text{молек}}$, а угол наклона прямой — значение $\Delta G'_{\text{молек}}$ на СН-связь алифатической цепи, равное примерно 2 кДж/моль.

В табл. 1-10 эти значения сопоставлены с рассчитанными по формуле:

$$\Delta G_{\text{молек}} = \Delta G_{\text{о-в}} - \sigma_0 S_0 \quad (1-38)$$

Совпадение, как видно из таблицы, хорошее. Следовательно, формулой (1-35) можно пользоваться для расчета коэффициента распределения в различных экстракционных системах.

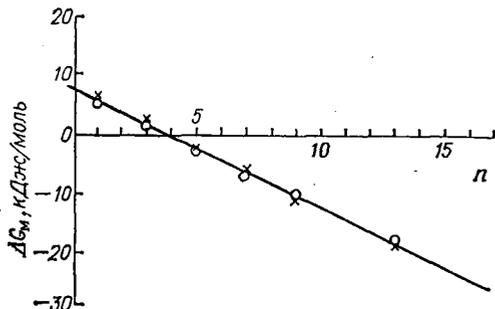


Рис. 1-17. Зависимость ΔG_M гомологического ряда аминов от числа СН-связей в углеводородной цепи [33].

Рассчитанное значение $\Delta G_{\text{о-в}}$ найдено суммированием свободных энергий взаимодействия групп, входящих в молекулы распределяемого вещества, с растворителем.

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

Явления переноса являются функцией лишь объемных свойств вещества и обусловлены или сдвигом одного слоя молекул относительно другого (вязкость), или перемещением одних молекул относительно других (диффузия и самодиффузия). Естественно, что эти свойства жидкостей являются функцией межмолекулярных сил и связаны друг с другом. Характеризуют свойства переноса коэффициенты вязкости η и диффузии D .

Расчет коэффициентов ведется по формулам:
для вязкости

$$F = -\eta \frac{dv}{dx} S_c$$

для диффузии (первое уравнение Фика)

$$\frac{dn}{d\tau} = -D \frac{dC}{dx} S_c$$

где F — тангенциальная сила; dv/dx — градиент скорости; S_c — площадь поверхности слоя; $dn/d\tau$ — скорость диффузии; dC/dx — градиент концентрации.

Эти уравнения дают формальные значения коэффициентов η и D .

Имеются две интерпретации физического смысла коэффициентов переноса. Во-первых, молекулы представляются в виде невзаимодействующих шаров. Во-вторых, явления переноса описываются как процессы с разрывом межмолекулярных связей и преодолением энергетического барьера. В этом случае выражения для коэффициентов переноса имеют вид

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right); D = A \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (1-39)$$

где A — предэкспоненциальный множитель; E_η и E_D — энергии активации вязкости и диффузии.

Были попытки совместить обе предпосылки, а также критика уравнений (1-39). Получено множество различных уравнений, описывающих с большим или меньшим приближением η и D . Обзоры, посвященные теории и практике процессов переноса, широко известны [24—28], поэтому мы на них не будем останавливаться, а лишь отметим, что как простые, так и более сложные соотношения не описывают всех явлений, связанных с вязкостью и диффузией. Однако соотношения (1-39) имеют четкий физический смысл и, как будет показано выше, приводят для молекул типа ПАВ к результатам, укладывающимся в общую картину. Энергия активации, определенная с их помощью, аддитивна и легко интерпретируется.

В табл. 1-11 [29] приведены значения энергии активации вязкости (E_η) и самодиффузии (E_s) в гомологическом ряду парафиновых углеводородов и их монозамещенных, т. е. ПАВ.

Энергию активации, приходящуюся на группу, определяли по уравнению [29]

$$E'_X + nE'_{CH} = E_\eta(E_D) \quad (1-40)$$

где E'_X и E'_{CH} — энергии активации, приходящиеся на полярную группу X и CH -связь в алифатической цепи.

Анализируя данные табл. 1-11, можно убедиться, что энергии активации вязкости и самодиффузии при введении в соединение метиленовой группы увеличиваются на 0,9—1,3 кДж/моль как для самих парафиновых углеводородов, так и для их замещенных. Однако имеется значительное число отклонений от аддитивности E_η и E_s , на объяснении которых остановимся, ибо именно они проливают свет на механизм процесса переноса.

Известно [30], что $E_n/E_\eta(E_s) \approx 4$. Так как энергия активации испарения E_n — энергия, необходимая для разрыва всех межмолекулярных связей, то при вязком течении и самодиффузии происходит разрыв $1/4$ всех межмолекулярных связей. Данные табл. 1-15 свидетельствуют, что те соединения, E_η и E_s которых отклоняются от аддитивности, дают более низкое, чем ~ 4 , отношение $E_n/E_\eta(E_s)$.

Эйринг с сотрудниками [28, 30, 31] для объяснения случаев отклонения вводят понятие «единицы течения», т. е. наименьшего

ТАБЛИЦА 1-11. Значения энергии активации вязкого течения и самодиффузии [29]

Вещество	E_{η} , кДж/моль *	$\frac{E_{\eta}}{E_{\eta}}$	E_s , кДж/моль *	$\frac{E_s}{E_s}$
Парафиновые углеводороды:				
пентан	6,27	4,20	6,45	4,10
гексан	7,07	4,45	7,54	4,15
гептан	7,75	4,67	9,15	4,00
октан	8,65	4,80	—	—
нонан	10,0	4,60	12,5	3,70
декан	10,7	4,75	14,5	3,50
Спирты:				
метанол	10,4	3,40	11,6	2,65
этанол	14,1	3,05	19,4	2,22
пропанол	18,1	2,60	17,8	2,70
бутанол	18,7	2,80	19,3	2,70
Галогенпроизводные:				
иодметан	6,27	4,50	10,2	2,76
иодэтан	6,83	4,80	8,30	4,0
1-иодпропан	7,83	4,50	8,34	4,3
1-иодбутан	8,58	4,60	8,42	4,65
хлорэтан	6,10	4,05	—	—
1-хлорпропан	7,07	4,10	—	—
1-хлорбутан	7,37	4,50	—	—
1-хлорпентан	8,37	4,50	—	—
Кислоты:				
муравьиная	15,6	2,3	—	—
уксусная	12,1	3,5	—	—
пропионовая	10,8	4,3	—	—
масляная	13,3	3,9	—	—
валериановая	14,6	3,9	—	—
капроновая	15,4	—	—	—
энантовая	16,4	—	—	—

* Значения E_{η} и E_s рассчитаны по температурным зависимостям коэффициентов вязкости и самодиффузии.

образования, перемещающегося как единое целое при вязком течении. Это образование в некоторых случаях может представлять собой часть сложной молекулы, а в других — несколько молекул. С помощью единицы течения объясняется отклонение от аддитивности значений E_{η} и E_s высокомолекулярных парафиновых углеводородов, которые при вязком течении свертываются и соприкасаются только определенными участками. Однако не все случаи отклонения от аддитивности могут быть объяснены с помощью единицы течения. Так, в соединениях, образующих водородные связи, например в спиртах, жидкость, видимо, пронизана сеткой водородных связей, которую необходимо разорвать при вязком течении. На это уходит более значительная часть энергии, чем $1/4$ межмолекулярных связей. Поэтому для всего ряда спир-

тов наблюдается отклонение от аддитивности и заниженное значение отношения E_n/E_η (E_s).

Иная картина наблюдается в случае органических кислот, димеризованных в жидкости с образованием циклических структур. Усиленная связь между такими циклами возможна лишь для муравьиной кислоты из-за наличия атома водорода у карбоксильного углерода.

У ароматических соединений, бром- и иодалканов и карбоновых кислот начальные члены ряда характеризуются большей энергией активации, чем последующие. У других классов подобного явления не наблюдается. Объяснить это можно тем, что при введении метиленовых групп в значительные по размеру молекулы упорядоченность и структура жидкости могут нарушаться. Действительно, у первых членов указанного ряда плотность значительно выше, чем у последующих.

Обращает на себя внимание тот факт, что межмолекулярное взаимодействие, характеризуемое теплотой испарения, во всех рядах аддитивно увеличивается, а значения E_η и E_s в рядах, имеющих значительную по размеру функциональную группу, сначала уменьшаются, а затем возрастают.

Интересно сопоставить рассмотренные факты с влиянием изомерии на E_η и E_s . Из данных табл. 1-12 видно, что с увеличением разветвленности алифатической цепи значения E_η и E_s возрастают, а E_n понижаются. Следовательно, хотя межмолекулярные связи и ослабляются, энергия активации вязкого течения и самодиффузии увеличивается. Видимо, стерические препятствия при движении вызывают повышение энергии активации переноса. При сопоставлении значений энергий активации самодиффузии и вязкого течения (см. табл. 1-15 и 1-16) во многих случаях наблюдается небольшое превышение E_s над E_η .

ТАБЛИЦА 1-12. Влияние изомерии на энергию активации (в кДж/моль)

Вещество	E_n	E_η	E_s	Вещество	E_n	E_η	E_s
Пентан	26,5	6,27	6,45	2-Метилпентан	29,9	7,05	7,45
2-Метилбутан	24,8	7,15	7,10	3-Метилпентан	30,3	7,15	7,3
2,2-Диметилпропан	21,9	10,0	10,9	2,3-Диметилбутан	29,0	7,95	8,8
Гексан	31,5	7,08	7,54	2,2-Диметилбутан	27,7	8,38	8,9

Процесс диффузии более сложен, чем процессы вязкости и самодиффузии, так как при диффузии возникает вопрос о влиянии концентрации переносимого компонента и взаимодействия молекул растворителя между собой и с молекулами диффундирующего вещества. Показано [29], что E_D остается практически постоянной

величиной при концентрации раствора 0,05—1 кмоль/м³. Повышение концентрации приводит лишь к изменению предэкспоненциального множителя A в уравнении (1-39). Однако при высоких концентрациях E_D может существенно изменяться [32].

В общем случае энергия активации диффузии складывается [24] из энергии образования «дырки» в растворителе и энергии, необходимой для отрыва диффундирующей молекулы от соседней и перехода ее в вакансию. Однако Френкель [24] указывает, что энергия активации диффузии и самодиффузии — совпадающие величины, и объясняет, почему второй процесс не играет роли при диффузии: во-первых, диффундирующая молекула увлекает с собой молекулы растворителя; во-вторых, определяющим является процесс образования «дырки». Поскольку $E_D = E_s$ во всех случаях (см. приведенные ниже данные), независимо от степени сольватации или гидратации, очевидно, верным будет второе объяснение, т. е. дырочная теория, которая удовлетворительно объясняет отсутствие зависимости E_D от свойств и строения диффундирующего вещества.

Ниже приведены значения E_D различных соединений в органических растворителях и воде, которые отличаются друг от друга как размерами молекул, так и энергией межмолекулярного взаимодействия [29]:

Диффундирующее соединение	E_D , кДж/моль	Диффундирующее соединение	E_D , кДж/моль
<i>В ацетоне</i>		<i>В четыреххлористом углероде</i>	
Ацетон	8,38	Иод	11,7
Муравьиная кислота	8,38	Уксусная кислота	9,62
Уксусная кислота	8,80	Муравьиная кислота	8,80
Бензойная кислота	7,11		
<i>В метаноле</i>		<i>В гептане</i>	
Метанол	11,7	Гептан	9,20
Иод	11,3	Иод	7,95
<i>В 96%-ном этаноле</i>		Толуол	8,38
Этанол	19,2	<i>В глицерине</i>	
Глицерин	21,4	Вода	48,1
Резорцин	21,4	Метанол	49,0
α -Бромнафталин	20,5	Ацетамид	49,4
Камфора	18,0	Сахар	48,5
Азобензол	18,0	<i>В дибутилфталате</i>	
<i>В бензоле</i>		Метилформиат	28,5
Бензол	13,0	Этиловый эфир	28,5
Метанол	11,3	<i>В трикрезилфосфате</i>	
Муравьиная кислота	12,6	Метилформиат	44,0
Уксусная кислота	11,7	Этиловый эфир	44,0
Бензойная кислота	12,1	<i>В воде</i>	
Дифенил	12,6	Вода	18,4
Иод	12,6	Уксусная кислота	16,7
Фенол	13,0	Соляная кислота	18,0
Четыреххлористый углерод	11,3	Серная кислота	18,8
<i>В этилбензоле</i>		Щавелевая кислота	16,7
Кумол	13,4		
Цимол	13,0		

Диффундирующее соединение	$\frac{E_D}{kДж/моль}$	Диффундирующее соединение	E_D , кДж/моль
Винная кислота	18,4	Сахароза	18,4
Мочевина	16,7	Лактоза	18,8
Аллоксан	18,0	Мальтоза	18,8
Глицерин	19,7	Раффиноза	17,6
Резорцин	18,0	Хлорид калия	17,6
Глюкоза	17,6	Гидроксид натрия	17,2

Из представленных данных видно, что во всех случаях энергия активации диффузии соединения равна энергии активации самодиффузии растворителя и ни соотношения размеров молекул растворителя и диффундирующего вещества, ни их энергии межмолекулярного взаимодействия не оказывают влияния на E_D . Соотношение размеров молекул влияет лишь на предэкспоненциальный множитель в уравнении (1-39). Поскольку $E_D = E_s$, то правила аддитивности относятся в равной степени к E_D и E_s . Следовательно:

$$E_{\eta} = E_D = E_s = 1/4 \Delta H_{II}$$

Если энергия активации процессов переноса легко интерпретируется, то предэкспоненциальный множитель имеет сложную зависимость от строения молекул. Для процессов диффузии и самодиффузии можно лишь получить зависимость предэкспоненты от размера молекулы.

Ниже приведены значения предэкспоненциального множителя вязкости уравнения (1-39) для ряда соединений:

Соединение	$A \cdot 10^3$, Па.с	Соединение	$A \cdot 10^3$, Па.с
Гептан	5,84	Метанол	0,87
Изогептан	1,19	Этанол	0,42
Октан	6,64	Пропанол	0,072
Нонан	8,48	Бутанол	0,155
Декал	8,93	Амилл	0,065
Циклогексан	1,48	Гептанол	0,023
Изогексан	1,76	Кислоты	
Бензол	9,80	муравьиная	0,30
Толуол	5,77	уксусная	1,03
Этилбензол	5,33	пропионовая	1,45
Хлорэтан	4,05	масляная	0,77
Хлорпропан	4,10	валериановая	0,11
Хлорбутан	4,50	капроновая	0,78
		энантовая	0,32

Как видно, интерпретация множителя A во взаимосвязи со структурой молекул не проста.

ШКАЛА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Энергия межмолекулярного взаимодействия различных групп органических соединений

В настоящее время не представляется возможным на основании чисто теоретических методов и представлений рассчитать свойства реальных молекул (более сложных, чем молекула

водорода). Поэтому исследователи пытаются создать различные номограммы, графики и шкалы для предсказания свойств соединений. Такие попытки особенно успешны в случае аддитивности исследуемого свойства. В качестве примера можно привести шкалу внутримолекулярных связей, давно и успешно применяемую для расчета теплот сгорания и образования органических соединений, т. е. химических свойств вещества.

Подобные шкалы, основанные на аддитивности, предложены и для расчета физических свойств соединений. Так, Гильдебранд [34] предложил параметр растворимости

$$\delta_{\Gamma} = \left(\frac{\Delta H_{\Gamma} - RT}{V} \right)^{1/2}$$

а Рудаков [35] — функцию

$$V \sqrt{\varepsilon_{\Gamma}} = \sqrt{\left(RT \ln \frac{RT}{PV} - RT \right) V}$$

аддитивность которой выполняется значительно лучше, чем ε_{Γ} . Недостатками этих функций является отсутствие универсальности.

Как следует из ранее рассмотренного, свободная энергия ΔG обладает свойством аддитивности и, что самое главное, универсальна для всех свойств вещества, являющихся функцией когезии. Далее будет показано, что значение ΔG , полученное из объемных свойств вещества, дает возможность рассчитать поверхностные свойства вещества так же успешно, как и объемные.

Характеристической величиной при составлении шкалы межмолекулярных связей должна быть функция, общая для всех свойств (испарение, растворение и распределение). Свободные энергии указанных свойств, как показано выше, отличаются и могут быть характеристиками только одного свойства.

Лучшей характеристикой является свободная энергия взаимодействия молекулы с окружающей средой, т. е. энергия, необходимая для разрыва всех межмолекулярных связей. Для чистой жидкости — это свободная энергия испарения ($\Delta G_{\text{и}}$), а для растворов — свободная энергия взаимодействия растворенного вещества с растворителем ($\Delta G_{\text{о}}$), которую рассчитывают по формуле (1-12):

$$\Delta G_{\text{о}} = \Delta G_{\text{и}} + \Delta G_{\text{р}}$$

Чтобы рассчитать какое-либо свойство вещества, обусловленное распределением, необходимо разность энергий взаимодействия вещества в фазах подставить в формулы (1-3), (1-10) и (1-25).

Для создания шкалы межмолекулярных связей удобно использовать значения свободных энергий взаимодействия, приходящиеся на определенную функциональную группу. Так как значения ΔG аддитивны по группам, входящим в соединение, то каждой группе будет соответствовать определенная энергия взаимодей-

ствия как с такой же группой ($\Delta G'_n$), так и с группами растворителя ($\Delta G'_o$ и $\Delta G'_b$).

В табл. 1-13 приведены значения $\Delta G'_n$, $\Delta G'_o$, $\Delta G'_b$, причем $\Delta G'_n$ рассчитаны [1, 36] по формуле (1-3), а $\Delta G'_o$ — по формулам (1-12), (1-11) и (1-25).

ТАБЛИЦА 1-13. Значения энергий взаимодействия (в кДж/моль) функциональных групп органических соединений с растворителями

Группа	$\Delta G'_n$	$\Delta G'_b$	$\Delta G'_o$				
			парафиновые углеводороды и циклогексан	бензол и толуол	CS ₂	CCl ₄	алкилгалогениды
≡CH	1,256	-0,50	1,256	1,13	1,13	1,21	1,13
-C ₆ H ₅	18,2	1,26	17,2	18,2	17,2	18,0	18,0
-I	12,6	2,93	10,9	12,1	11,7	11,7	12,6
-Br	9,20	2,30	7,95	8,80	8,80	8,38	9,22
-Cl	7,33	1,67	6,28	7,11	6,28	6,70	7,11
-OH	15,6	21,4	6,03	8,38	5,45	7,55	9,20
-SH	8,80	2,51	6,70	—	—	—	—
-O	2,93	10,0	2,09	2,93	1,26	—	2,72
=CO	8,80	15,5	5,03	7,55	5,03	7,11	7,75
-CHO	10,5	12,6	—	—	—	—	—
-COOR	10,1	14,2	7,11	9,65	7,11	8,80	8,80
-COOH	37,2	40,5	22,6	28,0	23,4	25,5	—
-NO ₂	16,7	14,5	10,5	14,2	9,85	11,7	—
-CN	16,7	14,6	9,22	—	—	—	—
-NH ₂	7,95	18,8	5,03	7,11	—	7,11	—
=NH	4,19	18,0	2,51	3,77	—	4,6	—
=N—	1,26	16,0	1,05	1,26	1,26	2,09	—

Поскольку значения $\Delta G'_o$, полученные тремя разными методами [36], совпадают (разброс данных не превышает $\pm 10\%$), их можно считать достоверными. В качестве примера в табл. 1-14 приведены значения энергии взаимодействия галогенов и алкилгалогенидов с различными растворителями при 20—30 °С и концентрации галогенидов, стремящейся к нулю.

Интересно отметить, что значения $\Delta G'_o$ в случае таких растворителей, как этиловый эфир, бензол, сероуглерод, совпадают со значениями, полученными из данных для жидких алкилгалогенидов (~ 12 кДж/моль).

Из данных табл. 1-13 следует, что энергия полярной группы ($\Delta G'_n$) не зависит от длины алифатического радикала, т. е. полярности вещества.

Энергии взаимодействия различных групп со всеми углеводородами (от пентана до октадекана и циклогексаном) практически одинаковы. Согласно данным разных авторов, определявших эту величину по различным свойствам, в гомологическом ряду углеводородов $\Delta G'_o$ либо слабо понижается, либо слабо повышается,

ТАБЛИЦА 1-14. Значения ΔG_o иода, найденные различными способами

Растворитель	ΔG_o , кДж/моль			Растворитель	ΔG_o , кДж/моль		
	по растворимости I_2	по распределению I_2	по давлению насыщенного пара алкилиодидов		по растворимости I_2	по распределению I_2	по давлению насыщенного пара алкилиодидов
Вода	3,0— 3,3	—	—	Сероуглерод	13,0	12,6	12,1
Этиловый эфир	13,8	13,4	13,4	Четыреххлористый углерод	10,9	10,9	12,1
Бензол	12,6	12,6	13,0	Алканы	10,0	—	11,3

либо постоянна [36]. Разброс данных лежит в пределах ошибки опыта.

Единственным существенным отличием является значение $\Delta G_{o/ON}$ в циклогексане: из данных по давлению насыщенного пара над раствором $\Delta G_{o/ON} = 4,6$ кДж/моль, из данных по растворимости — 6,06 кДж/моль. В парафиновых углеводородах $\Delta G_{o/ON} = 6,03$ кДж/моль независимо от метода.

Значения $\Delta G'_o$ всех групп с бензолом и толуолом во всех случаях одинаковы. Аналогичная картина наблюдается и с алкилхлоридами, алкилбромидами, алкилиодидами.

Рассмотрим теперь закономерности, свойственные каждой из приведенных групп при взаимодействии ее с различными растворителями. В малополярных растворителях значения $\Delta G'_{o/CH}$ и $\Delta G'_{и/CH}$ близки. Единственным во всей таблице отрицательным значением является $\Delta G'_b$ алифатической цепи, что соответствует данным многих авторов о гидрофобном взаимодействии [37].

Фенильная группа обладает хотя и низким, но положительным значением $\Delta G'_b$, обусловленным слабой водородной связью ($\sim 2,5$ кДж/моль) [38] воды с π -электронами ароматического кольца. Энергия взаимодействия этой группы с неполярными растворителями, как и в алифатической системе, примерно равна $\Delta G'_{и}$.

При анализе данных, относящихся к галогенам [39], обнаруживаются четкие закономерности. Значения $\Delta G'_b$, $\Delta G'_v$ и $\Delta G'_o$ понижаются симбатно от иодидов к хлоридам. Легко убедиться, что $\Delta G'_i : \Delta G'_{Br} : \Delta G'_{Cl} = 1,25 \div 1,4$, причем разброс данных в указанных пределах не носит закономерного характера.

Ряд особенностей в поведении —ОН-группы обусловлен образованием водородной связи, энергия которой может быть различна в разных растворителях.

Гидроксильная группа фенолов по своим химическим свойствам резко отличается от гидроксильной группы алифатических спиртов [40], однако энергии межмолекулярного взаимодействия этих групп с большинством растворителей одинаковы. В этом можно убедиться при анализе приведенных ниже данных, полученных путем пересчета коэффициентов распределения фенолов, приведенных в книге Коренмана [20], на отношение мольных долей, поскольку все наши результаты получены при выражении концентрации в мольных долях. Данные относятся к 4-пропилфенолу в системе вода—растворитель; совершенно идентичные результаты получены с другими 4-алкилфенолами:

Растворитель	K_p .эксп	K_p .расч
Гексан	0,0189	0,0178
Гептан	0,0174	0,0178
Циклогексан	0,0170	0,0178
Четыреххлористый углерод	0,0062	0,0072
Бензол	0,00211	0,0048
Толуол	0,00209	0,0048

Из представленных данных видно, что экспериментальные значения K_p совпадают с расчетными, полученными как разность сумм $\Delta G'$ групп $-\text{OH}$, $-\text{C}_6\text{H}_4$ и $\equiv\text{CN}$ с водой и органическими растворителями и подстановкой значений $\Delta G_{\text{о-в}}$ в формулу (1-25). Значение $\Delta G'$ группы $-\text{OH}$ в воде и органической фазе было принято равным $\Delta G'$ группы $-\text{OH}$ алифатических спиртов. Резкие отклонения в расчетных и экспериментальных значениях K_p наблюдаются только в случае систем бензол—вода и толуол—вода, что объясняется образованием более сильной водородной связи фенольного гидроксила, по сравнению с гидроксилом спирта, с бензолом и толуолом. Сопоставлением экспериментальных и рассчитанных значений $\Delta G_{\text{о-в}}$ найдена дополнительная энергия взаимодействия фенольного гидроксила с ароматическими углеводородами, которая составила примерно 1,7 кДж/моль.

Следует обратить внимание на низкие значения $\Delta G'_n$ и $\Delta G'_v$ группы $-\text{SH}$ по сравнению с $-\text{OH}$ -группой, что указывает на малую поляризацию группы и практическое отсутствие водородной связи (см. табл. 1-13). Иными словами, различия в характере межмолекулярного взаимодействия между серой и кислородом проявляются в значительно большей степени, чем в ряду галогенов.

Эфирная группа ($-\text{O}-$) как малополярная имеет низкие значения $\Delta G'_n$, $\Delta G'_o$ и довольно высокое значение $\Delta G'_v$ благодаря водородной связи.

Для карбонильной группы ($=\text{CO}$) также отмечено наличие водородной связи в воде, энергия которой примерно равна энергии водородной связи в эфирной группе ($\Delta G'_v - \Delta G'_n$ обеих групп равны). Как и у других полярных групп, $\Delta G'_o$ карбонильной группы значительно ниже $\Delta G'_n$.

Значение $\Delta G'_i$ альдегидной группы ($-\text{CHO}$) складывается из $\Delta G'_i$ группы $=\text{CO}$ и $\equiv\text{CH}$.

Энергии взаимодействия сложноэфирной группы с водой не складываются из энергий эфирной и карбонильной групп и указывают на образование одной водородной связи в воде.

Высокие значения $\Delta G'_i$ и $\Delta G'_o$ карбоксильной группы обусловлены димеризацией молекул кислот с образованием двух водородных связей. Приведенные в табл. 1-13 значения получены с учетом энергии диссоциации, по данным работы [41]. Без учета диссоциации $\Delta G'_i = 20,5$ кДж/моль.

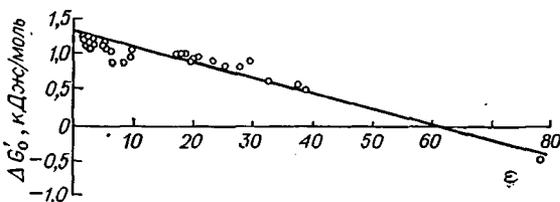


Рис. 1-18. Зависимость $\Delta G'_o$ СН-связи от ϵ растворителей:

Растворитель	$\Delta G'_o/\text{СН}$, кДж/моль	Растворитель	$\Delta G'_o/\text{СН}$, кДж/моль
Вода	-0,5	Спирты	0,63—1,09
Алканы	1,75	Кетоны	1,00
Ароматические углеводороды	1,13—1,17	Кислоты	0,88—1,09
Сероуглерод	1,13	Нитрилы	0,59—1,09
Четыреххлористый углерод	1,21	Нитропарафины	0,50—0,96
Алкилгалогениды	1,13	Амины	0,96—1,75

Близки по свойствам группы $-\text{NO}_2$ и $-\text{CN}$, обладающие большим дипольным моментом. Видимо, благодаря индукционному взаимодействию, нитрогруппа имеет большее значение $\Delta G'_o$ с ароматическими углеводородами, чем с другими неполярными растворителями.

Сопоставление значений $\Delta G'_i$, $\Delta G'_v$ и $\Delta G'_o$ первичных, вторичных и третичных аминов показывает, что $\Delta G'_i$ и $\Delta G'_o$ симбатно уменьшаются от первичных к третичным аминам, а $\Delta G'_v$ понижается весьма слабо. Объяснить этот факт можно тем, что $\Delta G'_i$ и $\Delta G'_o$ определяются в основном вандерваальсовыми силами, которые убывают от первичных к третичным аминам как благодаря уменьшению числа атомов водорода, так и понижению дипольных моментов, которые для первичных, вторичных и третичных алкиламинов соответственно равны 1,3; 1,0—1,1; 0,7—0,8 [42].

При растворении алкиламинов в воде энергия взаимодействия аминогруппы определяется в основном водородной связью благодаря наличию необобщенной пары электронов. Энергия водородной связи не сильно изменяется при переходе от первичных аминов к третичным, чем и объясняется слабое изменение значений $\Delta G'_v$.

Энергия взаимодействия аминогрупп с парафиновыми и нефтяными углеводородами несколько ниже, чем с ароматическими.

В табл. 1-13 приведены данные для малополярных растворителей. В случае парафиновых углеводородов имеется значительное число данных для расчета энергии взаимодействия связи $-C-N$ с различными растворителями, согласно которым $\Delta G_{0/CH}$ с увеличением полярности растворителя понижается. Четко это наблюдается на рис. 1-18, где зависимость $\Delta G'_0$ от диэлектрической проницаемости растворителя (ϵ) выражена прямой линией.

Следует обратить внимание, что на одну линию укладываются данные для растворителей, принадлежащих к различным гомологическим рядам. Это указывает на общность зависимости.

В табл. 1-15 приведены значения энергии взаимодействия карбонильной, сложноэфирной и фенильной групп с гомологическим рядом спиртов. Как видно, с уменьшением полярности растворителя $\Delta G'_0$ понижается в случае полярных групп $=CO$ и $-COOR$ и возрастает при наличии неполярной группы $-C_6H_5$.

ТАБЛИЦА 1-15. Значения $\Delta G'_0$ карбонильной, сложноэфирной и фенильной групп в спиртах

Растворитель	$\Delta G'_0$, кДж/моль			Растворитель	$\Delta G'_0$, кДж/моль		
	$=CO$	$-COOR$	$-C_6H_5$		$=CO$	$-COOR$	$-C_6H_5$
Метанол	10,5	10,1	14,0	Амилол	7,66	—	—
Этанол	8,80	8,38	14,2	Гексанол	7,63	—	—
Пропанол	8,05	7,96	14,7	Гептанол	7,55	—	—
Бутанол	7,85	7,70	15,9	Октанол	7,50	—	—

Энергия межмолекулярного взаимодействия на единицу площади поверхности группы (силовое поле молекул и отдельных групп)

В ряде случаев, например, когда часть группы, включенной в молекулу, блокирована и в межмолекулярном взаимодействии участвует не вся поверхность молекулы, необходимо знать энергию межмолекулярного взаимодействия, отнесенную к единице площади поверхности ($\Delta G'/S'$). Эта характеристика интересна и в теоретическом отношении, так как представляет собой силовое поле молекул или группы [39] — один из наиболее объективных показателей межмолекулярного взаимодействия.

В табл. 1-16 приведены значения площади поверхности групп, рассчитанные по данным межатомных и вандерваальсовых радиусов и моделям Стьюарта—Бриглеба (рис. 1-19). Для расчета

ТАБЛИЦА 1-16. Значения силовых полей функциональных групп

	$\equiv \text{CH}$	$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{I}$	$-\text{Br}$	$-\text{Cl}$	$-\text{F}$	$-\text{SH}$	$-\text{S}-$	$-\text{O}-$
$S' \cdot 10^{-5}$, м ² /моль	0,68	9,0	2,8	2,2	1,9	1,0	2,4	1,7	0,84
$\frac{\Delta G'_n}{S'} \times$ $\times 10^2$, Дж/м ²	1,84	2,01	4,6	4,10	3,76	3,35	3,68	5,01	3,47
$\frac{\Delta G'_b}{S'} \times$ $\times 10^2$, Дж/м ²	-0,75	0,125	1,05	1,05	0,88	—	1,05	—	12,1
$\frac{\Delta G'_o}{S'} \times$ $\times 10^2$, Дж/м ² *	1,84	1,92	3,85	3,55	3,22	—	2,80	—	2,51

Продолжение

	$-\text{OH}$	$=\text{CO}$	$-\text{COOR}$	$-\text{CHO}$	$-\text{COOH}$	$-\text{NO}_2$	$-\text{CN}$	$-\text{NH}_2$	$=\text{NH}$	$-\text{N}-$
$S' \cdot 10^{-5}$, м ² /моль	1,5	1,4	2,2	2,0	2,8	2,4	2,0	1,9	1,2	0,62
$\frac{\Delta G'_n}{S'} \times$ $\times 10^2$, Дж/м ²	10,9	6,28	4,60	5,01	13,4	7,10	8,38	4,19	3,39	2,01
$\frac{\Delta G'_b}{S'} \times$ $\times 10^2$, Дж/м ²	14,6	10,9	6,70	6,28	14,6	5,85	7,52	10,0	14,6	20,0
$\frac{\Delta G'_o}{S'} \times$ $\times 10^2$ Дж/м ² *	4,15	3,60	3,30	—	8,00	4,70	4,60	2,72	2,01	1,67

* Приведены значения силовых полей функциональных групп при взаимодействии их с парафиновыми углеводородами.

энергии, приходящейся на единицу площади поверхности, используются данные табл. 1-13. Как видно из представленных результатов, значения $\Delta G'_n/S'$ всех алифатических углеводородов одинаковы, т. е. их силовые поля не зависят от изомерии.

Интересно, что силовые поля алифатических и ароматических углеводородов также одинаковы. Это значит, что молекулы с σ - и π -электронами обладают равными силовыми полями, обусловленными дисперсионной составляющей вандерваальсовых сил. Следовательно, дисперсионные силы σ - и π -электронов равны.

Разница во взаимодействии алифатических и ароматических углеводородов с полярными растворителями объясняется индукционным эффектом π -электронов ароматической системы, а также образованием слабых водородных связей (см. стр. 55).

Анализ значений, приведенных в табл. 1-16, показывает, что силовые поля атомов галогенов мало отличаются (наблюдается понижение от иода к фтору), хотя $\Delta G'_n$ этих групп различаются резко. Аналогичная картина наблюдается для значений $\Delta G'_B/S'$ и $\Delta G'_O/S'$, т. е. в растворителях силовое поле галогенов также

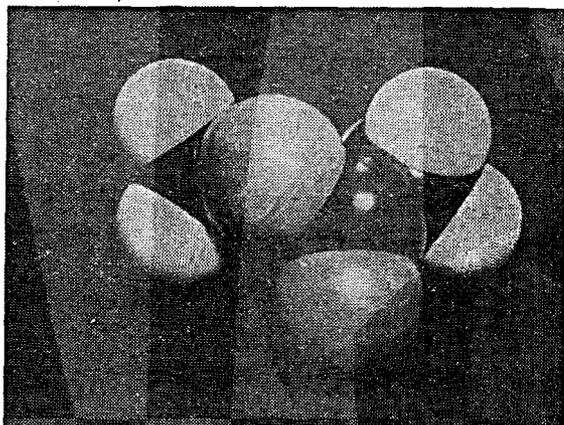


Рис. 1-19. Модель молекулы уксуснометилового эфира.

отличается несильно (табл. 1-17), что не удивительно, так как рассматриваются элементы одной группы периодической системы и одинаковой валентности. Однако силовые поля групп $—O—$ и $—S—$ различаются более существенно. Это свидетельствует о том, что в шестой группе разница в свойствах элементов проявляется более резко.

ТАБЛИЦА 1-17. Силовые поля групп $—I$, $—Br$, $—Cl$ в различных растворителях

Растворитель	$(\Delta G'_O/S') \cdot 10^2$, Дж/м ²			Растворитель	$(\Delta G'_O/S') \cdot 10^2$, Дж/м ²		
	$—I$	$—Br$	$—Cl$		$—I$	$—Br$	$—Cl$
Вода	1,05	1,17	1,30	Сероуглерод	4,60	4,19	—
Этанол	4,60	—	4,60	Четыреххлористый углерод	4,01	3,93	3,76
Бензол	4,60	4,60	4,19	Алканы	3,85	3,55	3,51

Близкие к галогенам значения силовых полей имеет группа —SH, что указывает на отсутствие значительных водородных связей (см. табл. 1-16). Следовательно, основное взаимодействие этой группы осуществляется благодаря вандерваальсовым силам. Подтверждается это следующим фактом: $\Delta G'_{H/SH} - \Delta G_{H/SH} = 7,5$ кДж/моль. При отнесении этого числа к поверхности группы —SH — получаем $4,4 \cdot 10^{-2}$ Дж/м², т. е. значение, близкое силовому полю группы —S—. Сравнение групп —O— и —SH, значения $\Delta G'_{H/S'}$ и $\Delta G'_{O/S'}$ которых близки, показывает, что в собственной среде и среде органических растворителей природа их взаимодействия одинакова, а в воде эфирная группа образует водородные связи, так как значение $\Delta G'_{H/S'}$ велико и достигает тех же значений, что и у других групп, образующих водородные связи.

Группы, образующие водородные связи (—ОН, —СООН, —O—, $\equiv N$, =CO), имеют значения $\Delta G'_{H/S'}$ и $\Delta G'_{O/S'}$, превышающие $8 \cdot 10^{-2}$ Дж/м².

Следует отметить разницу в значениях силовых полей групп =CO и —СНО; —COOR и —O—. Значения $\Delta G'_{O/S'}$ карбонильной и эфирной групп показывают наличие значительных водородных связей, в то время как сложноэфирная и альдегидная группы имеют более низкие силовые поля. Такое поведение сложноэфирной группы можно объяснить тем, что значительный положительный заряд на углероде ослабляет нуклеофильность неподеленных пар электронов кислорода, вследствие чего образуется одна, а не две водородные связи. Низкое значение $\Delta G'_{O/S'}$ альдегидной группы обусловлено тем, что ее энергия складывается из энергии карбонильной группы и водорода, который в собственной фазе не образует водородной связи и понижает силовое поле группы.

Группу —СНО правильнее рассматривать как две группы: =CO и $\equiv CH$, что не всегда можно делать для групп —СООН и —COOR из-за сильного взаимного влияния групп =CO и —ОН или —O—. Как показано выше, $\Delta G'_{O/COOH}$ не складывается из энергий групп =CO и —ОН, в то время как $\Delta G'_{O/COOR}$ составляют энергии групп =CO и —O—. Объясняется это тем, что карбоксильная группа в органических растворителях димеризована. В воде же энергия взаимодействия сложноэфирной группы не складывается из $\Delta G'_{H/O}$ и $\Delta G'_{H/CO}$, так как каждая из них обладает примерно равными водородными связями. Энергию карбоксильной группы рассчитывали [43] с учетом диссоциации димера на мономеры по данным работы [41]. Карбоксильная группа имеет настолько сильные водородные связи, что кислоты и в газовой фазе существуют в виде димеров. В воде и полярных растворителях наблюдается мономерная форма молекулы.

Особо следует остановиться на зависимостях первичных, вторичных и третичных аминов. С уменьшением числа атомов водорода значение $\Delta G'_{H/S'}$ аминов убывает: у первичных аминов оно такое же, как у групп, обладающих небольшим дипольным моментом, у третичных — как у групп без дипольных моментов

(парафиновые и ароматические углеводороды). Значение $\Delta G'_5/S'$ этих же групп возрастает от первичных к третичным аминам, т. е. связь образуется между неподеленной парой электронов азота и водородом воды. Водороды азота практически не принимают участия в водородных связях. Низкое значение $\Delta G'_0/S'$ аминогрупп указывает на отсутствие водородных связей между молекулами аминов в органических растворителях низкой полярности.

Следует обратить внимание на тот факт, что группы, обладающие большим дипольным моментом ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $=\text{CO}$), имеют близкие значения силового поля.

Анализируя данные табл. 1-16, легко обнаружить, что группы, взаимодействие которых осуществляется благодаря лишь дисперсионным силам, имеют $\Delta G'_n/S' \approx 2,0 \cdot 10^{-2}$ Дж/м². Группы, обладающие дипольным моментом (дисперсионное + ориентационное + + индукционное взаимодействие), имеют $\Delta G'_n/S' = (3,3 \div 8) \times 10^{-2}$ Дж/м². У групп, связанных водородной связью, $\Delta G'_n/S' > 8 \cdot 10^{-2}$ Дж/м².

Аналогичная картина наблюдается для $\Delta G'_5/S'$ и $\Delta G'_0/S'$. Следует учитывать, что в табл. 1-16 приведены крайние по полярности растворители. Для каждой группы можно подобрать ряд растворителей, с которыми спектр энергий взаимодействия будет непрерывно изменяться в зависимости от полярности, как это показано выше. Приведенные цифры иллюстрируют лишь близкую природу взаимодействия каждой выделенной группы.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЖИДКОСТЯХ И РАСТВОРАХ

Рассмотрев факты, относящиеся к межмолекулярному взаимодействию, можно сделать обобщения и вывести закономерности взаимодействия молекул в жидкостях и растворах. Как и на протяжении всей книги, мы применим аналитический метод исследования, т. е. выделение и анализ отдельных составляющих вандерваальсовых сил.

Экспериментальное исследование дисперсионных сил облегчено, так как между соединениями, обладающими нулевыми дипольными и квадрупольными моментами, действуют только дисперсионные силы. Такими соединениями являются незамещенные парафиновые углеводороды, бензол и т. д. Так как силовое поле всех алифатических углеводородов равно, то дисперсионные силы зависят только от площади поверхности молекулы парафинового углеводорода и межмолекулярного расстояния.

Выше показано, что силовые поля молекул с σ - и π -электронами практически равны, следовательно, дисперсионные силы на единицу площади поверхности не зависят от природы электронов.

Теперь рассмотрим дисперсионное взаимодействие полярных молекул [44—46]. На рис. 1-20 приведена зависимость

коэффициента распределения аминов в системах вода—органический растворитель с различной разностью полярностей фаз от числа СН-связей в алифатической цепи. (Аналогичные рисунки представлены в работах [17, 23]; см. также рис. 1-14). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, есть разность энергий взаимодействия полярной группы с органической и водной фазами (см. стр. 41). Из рисунка видно, что чем меньше разность полярностей фаз, тем меньше

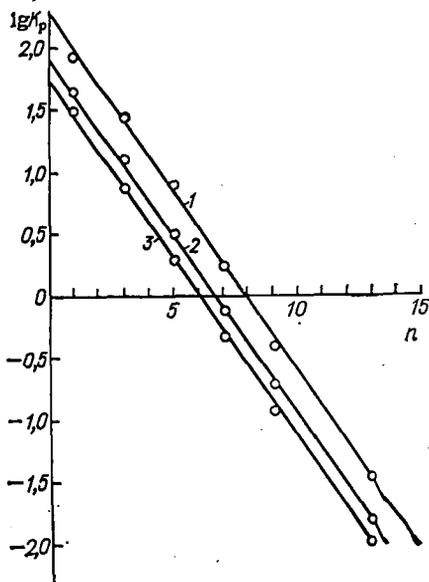


Рис. 1-20. Зависимость коэффициента распределения K_p первичных алифатических аминов от числа СН-связей в углеводородной цепи для различных систем: 1 — предельный углеводород—вода; 2 — бензол—вода; 3 — дихлорэтан—вода.

разность энергий взаимодействия полярной группы с органической и водной фазами. Совсем иное наблюдается для взаимодействия алифатической цепи. Тангенс угла наклона прямых рисунка представляет собой разность энергий взаимодействия СН-связей в воде и органическом растворителе. Второй фазой во всех случаях являлась вода, поэтому все различие могло быть обусловлено взаимодействием алифатической цепочки с органическими растворителями. Поскольку все линии параллельны, то энергия взаимодействия парафиновой цепочки одинакова как с октаном, так и с дихлорэтаном, имеющим диэлектрическую проницаемость 10, и с другими органическими растворителями. Следовательно, единица сегмента алифатической цепочки взаимодействует одинаково с разными по полярности веществами, что доказывает независимость дисперсионного взаимодействия от природы веществ, т. е. дисперсионные силы на единицу площади поверхности всех веществ одинаковы.

Это же положение доказывается и на макрообъектах. В главе 4 показано, что при адгезии жидкости к твердому телу, если одна из фаз неполярна, т. е. взаимодействие осуществляется только дисперсионными силами, то работа адгезии этих веществ равна когезии неполярного вещества. Это положение иллюстрируется данными табл. 1-18, из которой видно, что адгезия всех веществ к парафинам, как жидким, так и твердым, одинакова, не зависит от природы второй фазы и равна когезии парафина. Это еще раз доказывает, что дисперсионные силы всех веществ одинаковы и

ТАБЛИЦА 1-18. Работа адгезии различных по полярности веществ
к парафиновым поверхностям при 20 °С

Система	Поверхностное на- тяжение жидкости $\sigma_{ж} \cdot 10^3$, Дж/м ²	Угол смачивания θ , градусы	$W_a \cdot 10^3$, Дж/м ²	Система	Поверхностное на- тяжение жидкости $\sigma_{ж} \cdot 10^3$, Дж/м ²	Угол смачивания θ , градусы	$W_a \cdot 10^3$, Дж/м ²
Парафин				Парафиновое масло			
— парафино- вое масло	30	27	57	— кварц	30	5	60
— мезитлен	28	17	56	— сапфир	30	6	60
— диметил- формамид	39	56	61	— слюда	30	9	59
— формамид	58	87	59				
— глицерин	63	94	59				
— этилен- гликоль	48	80	56				

индукционные силы алифатических углеводородов незначительны. В отличие от предыдущего доказательства адгезия относится к единице площади поверхности вещества, а не отдельной молекулы.

Нельзя объяснить данное правило адгезии растеканием пленки жидкости по поверхности твердого тела с последующей адгезией к пленке, так как правило выполняется и при растекании полярных жидкостей по поверхности твердого парафина.

Закономерность о постоянстве дисперсионных сил, доказанная независимыми методами, видимо, настолько же общая, как известное положение о том, что средняя кинетическая энергия поступательного движения всех молекул при данной температуре одинакова и не зависит от агрегатного состояния вещества.

То, что дисперсионные силы на единицу площади поверхности веществ не зависят от природы вещества, не удивительно, так как считается, что эти силы обусловлены флуктуацией электронной плотности в молекуле. При достаточно большом числе электронов средняя флуктуация электронной плотности может быть одинакова. С другой стороны, если такое объяснение природы дисперсионных сил верно, то обнаруженная зависимость говорит о том, что флуктуации электронной плотности в различных молекулах одинаковы.

Если дисперсионные силы не зависят от природы вещества, то вычитая силовое поле дисперсионных сил из силового поля полярных групп, получим силовое поле, обусловленное дипольным моментом, т. е. ориентационными и индукционными силами. Эти силы часто называют полярными.

Поскольку дипольный момент монозамещенных алканов — свойство конститутивное, т. е. практически не зависит от длины алифатической цепи, а только от природы полярной группы, а энергия межмолекулярного взаимодействия аддитивна по числу групп в молекуле, мы можем рассматривать свойства отдельных групп, а не молекул. Кроме того, рассматривая группы, мы имеем результаты исследования целого гомологического ряда, что сильно повышает точность и достоверность цифрового материала.

Ниже приведены значения силовых полей Ω и дипольных моментов μ различных групп органических соединений [44]: полярных

Группа	F	Cl	Br	I	-NO ₂	-CN	>C=O
$\Omega^{\Delta H} \cdot 10^2 = \frac{\Delta H_H}{S} \cdot 10^2$, Дж/м ²	7,3	6,9	7,2	7,2	11,5	13,0	10,9
$\Omega^{\Delta H} - \Omega_D^{\Delta H} \cdot 10^2$, Дж/м ²	3,8	3,4	3,7	3,7	8,0	9,4	7,3
μ , D	1,9	1,7	1,7	1,6	3,6	3,9	2,85

Группа	-COO-	-C(=O) OH	OH	-O-	-SH	-NH ₂	>NH
$\Omega^{\Delta H} \cdot 10^2 = \frac{\Delta H_H}{S} \cdot 10^2$, Дж/м ²	8,4	16,3	20,3	7,5	6,7	8,0	7,0
$(\Omega^{\Delta H} - \Omega_D^{\Delta H}) \cdot 10^2$, Дж/м ²	4,8	12,8	16,7	4,0	3,1	4,3	3,5
μ , D	2,0	1,74	3,0	1,3	1,5	1,3	1,1

неполярных

Группа	-CH	-C ₆ H ₅
$\Omega_D^{\Delta H} \cdot 10^2 = \frac{\Delta H_H}{S} \cdot 10^2$, Дж/м ²	3,4	3,5

По этим данным, а также значениям $\Delta G_H'/S'$ и S' , приведенным в табл. 1-16, построены рис. 1-21 и 1-22, зависимости которых линейны (во всех других координатах эти зависимости криволинейны). Отрезок, отсекаемый на оси ординат этими прямыми, как раз равен силовому полю парафиновых углеводородов и бензола, т. е. на одной прямой лежат и полярные, и неполярные соединения, и при $\mu = 0$ взаимодействие осуществляется только дисперсионными силами. Это еще раз доказывает практическое равенство дисперсионного взаимодействия на единицу площади поверхности любой молекулы или группы.

В соответствии с данными рис. 1-21 и 1-22 уравнения межмолекулярного взаимодействия запишутся:

$$\Omega^{\Delta H} - \Omega_D^{\Delta H} = b\mu \quad (1-41)$$

$$\Omega^{\Delta G} - \Omega_D^{\Delta G} = b'\mu \quad (1-42)$$

где $\Omega^{\Delta H} = \Delta H_H/S$; $\Omega^{\Delta G} = \Delta G_H/S$; Ω_D — силовое поле, обусловленное дисперсионными силами; $\Omega - \Omega_D$ — силовое поле полярных сил; b , b' — константы.

Рассмотрим эти зависимости в широком температурном интервале, так как ΔG_{II} является функцией температуры и уравнение (1-42) получено для 20 °С. На рис. 1-23 представлены зависимости силового поля групп от дипольного момента в интервале температур 0—500 °С. На рис. 1-24 дана та же зависимость для полярных сил. Из этих рисунков видно, что все зависимости выходят из одной точки, и в случае полярных сил — из начала коор-

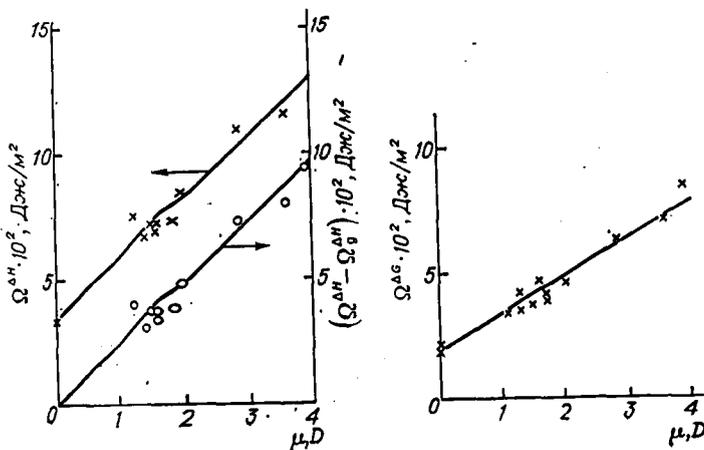


Рис. 1-21. Зависимость силового поля групп $\Omega^{\Delta H}$ и силового поля полярных сил $\Omega^{\Delta H} - \Omega^{\Delta G}$ от дипольного момента μ .
График построен по данным, приведенным на стр. 64.

Рис. 1-22. Зависимость силового поля групп $\Omega^{\Delta G}$ от дипольного момента μ .
График построен по данным табл. 1-16.

динат, и это естественно. На рис. 1-23 эта точка лежит на оси абсцисс при $\mu = -1,15D$, следовательно, $\Omega^{\Delta G} = 1,15b'$, а

$$\Omega^{\Delta G} = 1,15b + b\mu = b(1,15 + \mu) \quad (1-43)$$

Все данные рис. 1-23 описываются одним уравнением

$$\Omega^{\Delta G} = (d + k\mu) \lg \frac{1,1 \cdot 10^3}{T} \quad (1-44)$$

где d — константа, характеризующая дисперсионные силы; k — константа, характеризующая полярные силы.

Уравнение (1-44), хотя и является эмпирическим, обладает чрезвычайной общностью, описывая в простой форме огромный экспериментальный материал, относящийся к температурному интервалу 0—500 °С, а для некоторых соединений, для которых имеются данные в литературе, и от —100 °С. Температурный коэффициент $\lg 1,1 \cdot 10^3/T$ получен из зависимости ΔG_{II} от температуры для 25 гомологических рядов (см. стр. 23).

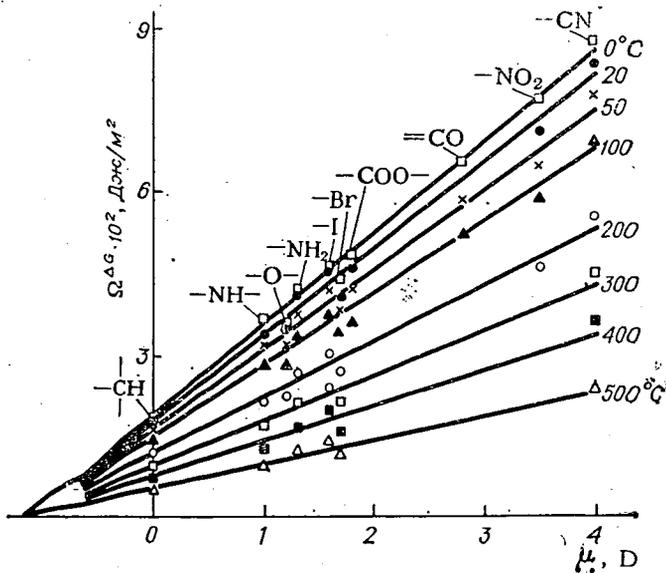


Рис. 1-23. Зависимость силового поля функциональных групп в жидкости от дипольного момента в интервале температур 0÷500 °С.

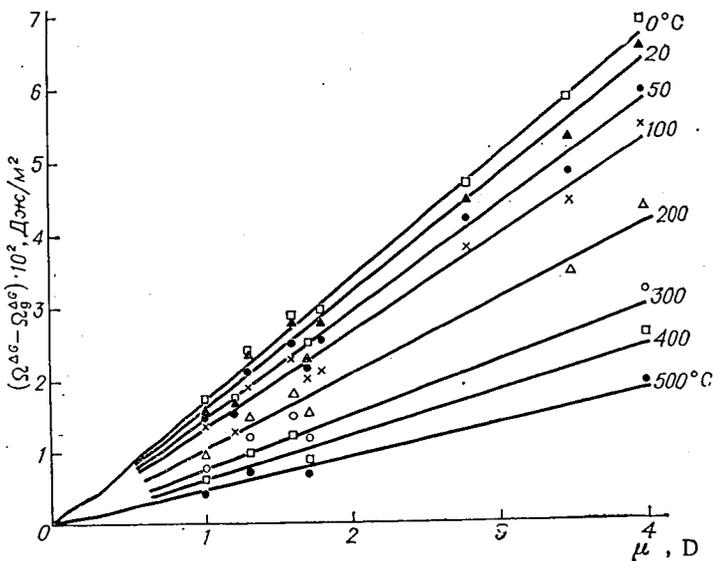


Рис. 1-24. Зависимость силового поля полярных сил от дипольного момента функциональной группы в жидкости в интервале температур 0÷500 °С.

Группы, образующие водородные связи, дают значения Ω выше, чем рассчитанные по уравнениям (1-41) и (1-42). Это естественно, так как эти уравнения описывают только вандерваальсово взаимодействие. Если из экспериментально найденного силового поля таких групп $\Omega_{\text{экс}}^{\Delta H}$ вычесть значение $\Omega_{\text{расч}}^{\Delta H}$, рассчитанное по уравнению (1-41), и помножить на площадь поверхности S группы, то получим энергию водородной связи $\Delta H_{\text{в}}$ в чистом виде, т. е. без вандерваальсовых сил

$$\Delta H_{\text{в}} = (\Omega_{\text{экс}}^{\Delta H} - \Omega_{\text{расч}}^{\Delta H}) S \quad (1-45)$$

Рассмотрим примеры. Для спиртов $\mu = 3,0D$ в жидкости. С учетом этого значения по вышеприведенным данным (стр. 64), рис. 1-21 и формуле (1-45) получаем: $\Delta H_{\text{в}} = 14,66$ кДж/моль.

Для воды $\Delta H_{\text{н}} = 44,0$ кДж/моль, $\mu = 1,8D$, $S = 2,2 \times 10^5$ м²/моль. По формуле (1-45) и рис. 1-21 получаем: $\Delta H_{\text{в}} = 26,8$ кДж/моль или 13,4 на одну водородную связь. Это значение близко $\Delta H_{\text{в}}$ спирта. Для первичных аминов получилось низкое значение $\Delta H_{\text{в}}$ (2,5 кДж/моль), а для вторичных — вдвое меньшее (1,15 кДж/моль). Таким образом, подтверждаются данные о том, что алифатические амины в собственной фазе образуют очень слабые водородные связи.

Если дисперсионные силы не зависят от природы вещества, а зависят только от межмолекулярного расстояния и площади поверхности молекулы, тогда молекула, обладающая полярной группой, например бутанол, будучи растворенной в неполярном растворителе — углеводороде, например гексане, должна взаимодействовать с ним, как неполярное соединение, имеющее равный бутанолу размер, например пентан. Однако из данных табл. 1-18 видно, что даже в предельно разбавленных растворах неполярных молекул полярные группы растворенных молекул взаимодействуют с энергией, значительно превосходящей дисперсионное взаимодействие. Следовательно, когда полярные молекулы растворены в неполярных растворителях, даже при «бесконечном разбавлении» имеет место диполь-дипольное взаимодействие. Механизм этого взаимодействия в настоящее время представить трудно, но очевидно, что в растворе существует расположение (среднестатистическое) молекул, позволяющее осуществляться диполь-дипольному взаимодействию, энергию которого можно определить исходя из экспериментальных данных.

На рис. 1-25 сопоставлены силовые поля полярных сил в зависимости от дипольного момента групп для трех случаев взаимодействия групп: 1) в жидкости ($\Delta G_{\text{н}}'/S$); 2) в бесконечно разбавленном растворе парафиновых углеводородов ($\Delta G_{\text{н}}'/S$); 3) в бесконечно разбавленном растворе бензола ($\Delta G_{\text{б}}'/S$). Все эти значения получены делением $\Delta G_{\text{н}}$ и $\Delta G_{\text{б}}$, приведенных в табл. 1-13, на поверхность групп S' (см. табл. 1-16). Разность между полученными значениями силового поля и силовым полем дисперсион-

ных сил $\Omega_D^{\Delta G} = 1,84 \cdot 10^{-2}$ Дж/м² дала значение силового поля полярных сил. Из данных рис. 1-25 видно, что силовое поле полярных сил в органических растворителях значительное. Влияние растворителя на силовое поле характеризуется тангенсом угла наклона прямой, т. е. коэффициентом b в уравнении межмолекулярного взаимодействия (1-42): в чистых жидкостях $b = 1,56 \cdot 10^{-2}$ Дж/(м²·D), в бензоле — $1,25 \cdot 10^{-2}$, в парафиновых углеводородах — $0,72 \cdot 10^{-2}$. Для анализа этих цифр рассмотрим структуру жидкостей.

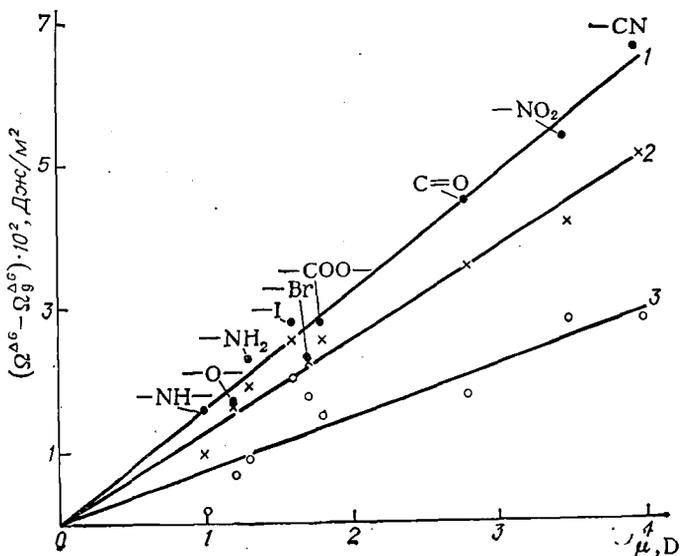


Рис. 1-25. Зависимость силового поля полярных сил (20°C) от дипольного момента группы: 1 — в жидкости ($\Delta G'_H/S$); 2 — в растворе бензола ($\Delta G'_G/S$); 3 — в растворе парафиновых углеводородов ($\Delta G'_H/S$). Первичные данные взяты из табл. 1-18 и 1-22.

Физическими методами установлено [47, 48], что для жидкостей характерен ближний порядок, т. е. жидкость состоит из большого числа возникающих и флуктуационным путем исчезающих микрообластей, в пределах которых наблюдается определенная упорядоченность в расположении молекул. Ниже сопоставлены теплоты испарения (в кДж/моль) функциональных групп, найденные из теплот испарения монозамещенных алканов общей формулы $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-X}$ по законам аддитивности, с теплотами испарения молекул I_2 , Br_2 , Cl_2 , HCOOH , в которых каждая группа находится в окружении таких же групп:

Группа	$\Delta H_{H/X}$ по уравнению (1-5)	$\Delta H_{H/X}$ из молекулы
-Cl	13,4	$13,8\text{Cl}_2 = 27,6$
-Br	16,3	$15,5\text{Br}_2 = 31,0$
-I	23,9	$23,5\text{I}_2 = 46,7$
-COOH	37,3	$36,0\text{HCOOH}$

Представленные данные совпадают. Это может иметь место в том случае, если в жидкости, состоящей из алкилпроизводных, наблюдается упорядоченность и ориентация молекул таким образом, что полярные группы взаимодействуют с полярными, а неполярные с неполярными.

При расчете энергии межмолекулярного взаимодействия метиленовых групп в жидкостях по правилам аддитивности из различных гомологических рядов получаются одни и те же значения при 20 °С: $\Delta G'_{н/СН} = 1,25$ кДж/моль, $\Delta H'_{н/СН} = 2,3$ кДж/моль. Они равны значениям энергий взаимодействия незамещенных парафиновых углеводородов (см. табл. 1-3). Это также указывает на упорядоченную структуру жидкостей. Действительно, если бы полярные группы взаимодействовали с алифатической цепочкой при полной дезориентации молекул в жидкости, то энергия взаимодействия полярной группы уменьшалась бы с увеличением длины алифатической цепи. Для случая, когда полярная группа имеет тот же размер, что и метиленовая (этому условию примерно отвечают гидроксильная и карбонильная группы), при полной ориентации свободная энергия взаимодействия молекул запишется:

$$\Delta G_n^{\circ} = \Delta G'_{н/Х} + \Delta G'_{н/СН_2} n_C \quad (1-46)$$

При дезориентации молекул в жидкости

$$\Delta G_n^{\text{дез}} = \frac{\Delta G'_{н/Х} + \Delta G'_{н/СН_2} n_C}{n_C + 1} + \Delta G_{н/СН_2} n_C \quad (1-47)$$

где первый член описывает взаимодействие полярной группы с окружением из полярной и n_C метиленовых и метильных групп, ибо вероятность взаимодействия всех групп одинакова, так как мы предположили, что размер полярных и неполярных групп одинаков, а выше показано, что полярная группа с метиленовыми взаимодействует как метиленовая с метиленовой. Тогда проигрыш энергии от дезориентации составит:

$$\Delta G_{\text{дез}} = \Delta G_n^{\circ} - \Delta G_n^{\text{дез}} = \frac{n_C}{n_C + 1} (\Delta G'_{н/Х} - \Delta G'_{н/СН_2}) \quad (1-48)$$

Процент дезориентированных молекул определяют по формуле

$$\frac{m_{\text{дез}}}{m_{\text{об}}} = e^{-\frac{\Delta G_{\text{дез}}}{RT}} \quad (1-49)$$

где $m_{\text{дез}}$ и $m_{\text{об}}$ — число дезориентированных молекул и общее число молекул.

Пример расчета по формулам (1-48) и (1-49) для случая ориентации спиртов в объеме фазы:

Вещество	Проигрыш энергии при дезориентации, кДж/моль [по формуле (1-48)]	Количество дезориентированных молекул в жидкости, % [по формуле (1-49)]
Метанол	6,7	6,2
Этанол	8,8	2,7
Пропанол	10,1	1,6
Бутанол	10,9	1,1
Амилол	11,3	0,95

Таким образом, в жидкостях поверхностно-активных веществ происходит взаимодействие полярных групп с полярными, а неполярных с неполярными, что может быть только в случае упорядоченной структуры. Прямая 1 рис. 1-25 отвечает полярному взаимодействию в жидкости, а прямые 2 и 3 характеризуют диполь-дипольное взаимодействие молекул в бензоле и парафиновом углеводороде. Описываются все три прямые одним уравнением $\Omega_n^{\Delta G} = b\mu$, отличающимся для разных растворителей значением коэффициента b . Отношение коэффициентов b в растворе, например октана, и в жидкости $b_n/b_n = 0,46$, т. е. парафиновый углеводород ослабляет полярное взаимодействие вдвое, но не ликвидирует его. Отношение b в бензоле и жидкости $b_0/b_n = 0,8$, т. е. ослабление полярного взаимодействия в бензоле не сильное, что, видимо, объясняется передачей эффектов через легкоподвижные системы π -электронов бензольного кольца.

Коэффициент b дает широкие возможности для прогнозирования свойств растворов. Зная b и $\Omega_d^{\Delta G}$, можно рассчитать ΔG_n и ΔG_0 , а следовательно, давление насыщенного пара и растворимость по формуле

$$\Delta G_{n(0)} = \Omega^{\Delta G} S_n + \Omega_d^{\Delta G} S_{CH} n \quad (1-50)$$

где $\Omega^{\Delta G} = \Omega_n^{\Delta G} + \Omega_d^{\Delta G}$ — полное силовое поле полярной группы; S_n — поверхность полярной группы; S_{CH} — поверхность СН-связи.

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ ОТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО РАССТОЯНИЯ

При исследовании межмолекулярного взаимодействия одной из основных является его зависимость от межмолекулярного расстояния. В разреженной газовой фазе за межмолекулярное расстояние принимается расстояние между центрами молекул. Иначе обстоит дело в жидкости, где большинство молекул не имеют шарообразной формы. Кроме того, и в случае шарообразных молекул сопоставление взаимодействия различных молекул невозможно, так как при одинаковом межцентровом расстоянии у больших молекул электронные облака находятся близко, а у маленьких — далеко.

Для выявления удовлетворительной характеристики межмолекулярного расстояния нами ранее [49] предприняты расчеты межмолекулярного взаимодействия в жидкостях благородных газов, молекулы которых шарообразны и поэтому их межмолекулярное расстояние, рассчитанное различными методами, сопоставимо.

В табл. 1-19 приведены термодинамические функции, рассчитанные по давлению насыщенного пара и плотности жидкостей по формулам (1-1), (1-3) и (1-4). Значение ΔS_{II} получено так же как тангенс угла наклона зависимости ΔG_{II} от T . Из представленных данных видно, что:

1) теплота испарения при всех температурах одинакова. Действительно, зависимость $\lg P$ от $1/T$ линейна во всем температурном интервале;

2) свободная энергия испарения регулярно понижается с ростом температуры;

3) энтропия испарения остается постоянной для всех указанных веществ и при всех температурах, что объясняется одинаковым числом степеней свободы молекул благородных газов.

Таким образом, с изменением температуры изменяется плотность жидкости, межмолекулярное расстояние и свободная энергия испарения. В связи с этим представляет интерес исследовать зависимость ΔG_{II} от межмолекулярного расстояния.

Взаимодействие благородных газов обуславливается только дисперсионными силами. Считается, что в этом случае нет прямой зависимости от температуры, но при повышении температуры изменяется плотность жидкости и межмолекулярное расстояние, от которого зависят межмолекулярные силы.

В табл. 1-20 сопоставлены зависимости ΔG_{II} от расстояния между центрами молекул (d), от среднего расстояния между электронными оболочками (l) и свободного объема в жидкости (V_c). Эти характеристики определяли следующим образом: d — по формуле $(M/\rho N)^{1/3}$, т. е. как ребро куба, приходящегося на молекулу в жидкости; l — как разность расстояния между центрами молекул (d) и вандерваальсовым радиусом молекул (r). Вандерваальсов радиус принимали равным радиусу, рассчитанному по данным для соседних атомов с близкой электронной оболочкой (см. табл. 1-20)*. Свободный объем V_c находили как разность между объемом, приходящимся на моль в жидкости ($V = M/\rho$), и собственным объемом молекулы (V_m), определенным по модели с учетом ковалентных и вандерваальсовых радиусов и валентных углов**.

* Приведенные в литературе значения вандерваальсовых радиусов не могли быть использованы, поскольку их значения составляли меньше половины экспериментальной величины d , что неверно [49].

** Нельзя находить собственный объем молекулы с помощью постоянной b' уравнения Ван-дер-Ваальса, так как в этом случае V_m превышает V . Так, для гексана $b' = 0,00785$, отсюда $V_m = 176 \text{ см}^3/\text{моль}$, в то время как $V = 130 \text{ см}^3/\text{моль}$ при 20°C .

ТАБЛИЦА 1-19. Термодинамические функции (в кДж/моль) благородных газов [49]

Газ	T, К	ΔH_{H}	ΔG_{H}	ΔS_{H}
He	2,50	0,126	0,105	0,0084
	2,55		0,101	0,0086
	3,41		0,103	0,0067
	4,13		0,093	0,0080
	4,48		0,090	0,0080
				$\frac{d\Delta G_{\text{H}}}{dT} = 0,0072$
Ne	25	1,92	1,15	0,031
	27		1,10	0,031
	30		1,07	0,028
	33		0,935	0,030
	37		0,834	0,030
43	0,680	0,029		
				$\frac{d\Delta G_{\text{H}}}{dT} = 0,029$
Ar	88	6,75	4,05	0,031
	90		3,94	0,031
	94		3,82	0,031
	107		3,58	0,030
	117		3,26	0,030
	122		3,12	0,030
	132		2,82	0,030
148	2,20	0,031		
				$\frac{d\Delta G_{\text{H}}}{dT} = 0,029$
Kr	115,9	10,6	5,78	0,039
	119,7		5,65	0,038
	129,4		5,40	0,038
	144,9		5,03	0,036
	159,5		4,65	0,036
	177,1		4,14	0,035
198,6	3,30	0,035		
				$\frac{d\Delta G_{\text{H}}}{dT} = 0,028$
Xe	165	12,8	7,95	0,029
	178		7,61	0,029
	183		7,45	0,029
	199		7,11	0,028
	219		6,61	0,028
	235		6,36	0,028
	241		5,95	0,028
	252		5,52	0,029
	257		5,40	0,029
272	4,81	0,029		
				$\frac{d\Delta G_{\text{H}}}{dT} = 0,030$

ТАБЛИЦА 1-20. Значения постоянных уравнений (1-51)—(1-53)

Газ	Вандерваальсовы радиусы, $r \cdot 10^{10}$, м		$S_A \cdot 10^{20}$, м ²	Уравнение (1-51)		Уравнение (1-52)		Уравнение (1-53)	
	внешней электронной оболочки	расчитанные по формуле		a	b	a	b	a	b
He	1,2	1,78	18,1	$4,8 \cdot 10^{-7}$	1,2	$3,8 \cdot 10^{-10}$	1,5	$0,12 \cdot 10^5$	0,56
Ne	1,35	1,5	22,9	$8 \cdot 10^{-32}$	3,9	$2,4 \cdot 10^{18}$	2,2	$0,37 \cdot 10^5$	0,50
Ar	1,8	1,81	40,7	$4,3 \cdot 10^{-28}$	2,9	$9 \cdot 10^{-9}$	1,5	$3,0 \cdot 10^5$	0,60
Kr	1,95	2,27	47,8	$1,8 \cdot 10^{-28}$	3,8	$4,7 \cdot 10^{18}$	2,2	$4,1 \cdot 10^5$	0,63
Xe	1,98	2,10	58,1	$8,5 \cdot 10^{-28}$	3,3	$2,5 \cdot 10^{-10}$	1,7	$7,3 \cdot 10^5$	0,58

Зависимости ΔG_H от d , l и V_c выпрямляются в логарифмических координатах, следовательно, они выражаются степенной функцией:

$$\Delta G_H = ad^b \quad (1-51)$$

$$\Delta G_H = al^b \quad (1-52)$$

$$\Delta G_H = aV_c^b \quad (1-53)$$

Значения постоянных a и b для трех уравнений приведены в табл. 1-20, из которой видно, что у d показатель степени примерно равен 3, а у l и V_c практически совпадает, так как объем в степени 0,5—0,6 равен линейной зависимости в степени 1,5—2,2.

Выше показано, что дисперсионные силы на единицу площади поверхности любого вещества или молекулы одинаковы и не зависят от природы вещества. Тогда, казалось бы, если отнести постоянную a к единице площади поверхности молекулы, должна получиться постоянная для всех атомов благородных газов, но этого не наблюдается. Дело в том, что указанные общие закономерности получены при исследовании молекул поверхностно-активных веществ и парафиновых углеводородов, которые представляют собой цилиндры одинакового диаметра, отличающиеся друг от друга длиной. Следовательно, на единицу площади поверхности молекулы перекрытие силовых полей получается одинаковое.

В случае шарообразных молекул радиусом r , находящихся друг от друга на расстоянии R , объем перекрытия силовых полей составит:

$$V_{\text{пер}} = \frac{\pi}{12} (5R^2 + r^3 - 9R^2r + 3Rr^2)$$

Если эту величину отнести к поверхности молекулы $S_A = 4\pi r^2$, получим выражение

$$\frac{V_{\text{пер}}}{S_A} = \frac{1}{48} \left(\frac{5R^2}{r^2} + r - \frac{9R^2}{r} + 3R \right)$$

из которого видно, что $V_{\text{пер}}/S_A$ пропорционально радиусу молекулы. Из этих простых геометрических соображений ясно, что в случае шарообразных молекул при одинаковом силовом поле и одном и том же расстоянии между внешними электронными оболочками соседних молекул силовое поле будет реализоваться в большей степени у молекул с большим радиусом. Этим объясняется разница в силовых константах a у различных молекул благородных газов и ее отношение к поверхности молекулы (S_A).

В данном случае молекулы цилиндрической формы оказались более простыми моделями, чем шарообразные, и при их исследовании удалось установить общую закономерность.

Из рассмотренного материала видно, что свободный объем в жидкости, состоящей из шарообразных молекул, описывает поведение вещества не хуже, чем расстояние между центрами молекул или между их электронными оболочками. Свободный же объем в жидкости можно рассчитать практически для всех молекул и, следовательно, оценить межмолекулярное расстояние.

ТАБЛИЦА 1-21. Значения свободных объемов V_c (в $\text{см}^3/\text{моль}$) в зависимости от температуры для парафиновых углеводородов

Соединение	Температура, °C									
	-50	0	20	50	100	150	200	250	300	350
Гексан	28,3	35,0	39,3	45,0	56,3	65,3	81,8	104,8	—	—
Гептан	28,6	36,2	39,6	44,8	57,6	67,6	84,6	106,6	131,6	—
Октан	28,9	37,4	40,9	45,6	58,4	70,4	87,4	110,4	139,4	178,4
Нонан	—	38,2	41,7	46,4	59,2	73,7	89,2	113,2	142,2	195,2

В табл. 1-21 приведены значения свободных объемов парафиновых углеводородов в жидкости в широком температурном интервале. Зависимость ΔG_n от V_c для гексана, гептана, октана и нонана приведена на рис. 1-26, из данных которого следует, что эта функция выражается формулой:

$$\frac{\Delta G_n}{S} = \Omega \Delta G = \frac{a}{V_c^{0,5}}$$

Коэффициент b для всех перечисленных углеводородов точно равен 0,5, что согласуется с данными для благородных газов (см. табл. 1-20).

Зависимость $1/V_c^{0,5}$ от температуры для этих углеводородов приведена на рис. 1-27, из которого получено уравнение:

$$\frac{1}{V_c^{0,5}} = 8 \lg \frac{1,1 \cdot 10^3}{T} \quad (1-54)$$

Как видно, здесь присутствует тот же температурный член, что и в уравнениях (1-6), (1-7), (1-9) и (1-44). Вероятно, уравнение (1-54) первично.

На основании рассмотренного в этой главе материала можно вывести следующие основные закономерности межмолекулярного взаимодействия в жидкостях и растворах:

1. Дисперсионные силы на единицу площади поверхности любой молекулы или вещества постоянны и не зависят от природы вещества, а зависят только от межмолекулярного расстояния.

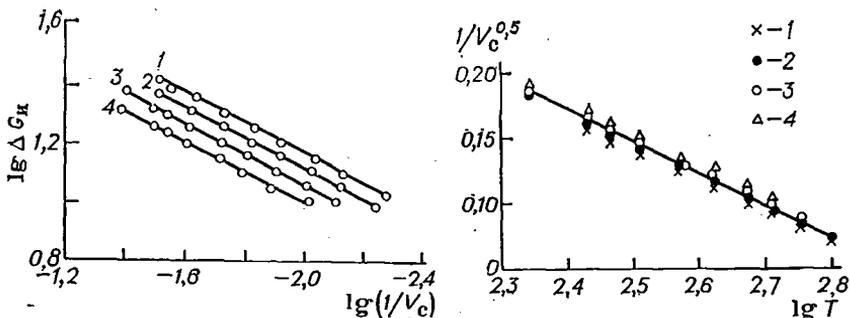


Рис. 1-26. Зависимость ΔG_{II} от свободного объема молекулы для алканов:

1 — C_9H_{20} ; 2 — C_8H_{18} ; 3 — C_7H_{16} ; 4 — C_6H_{14} .

Рис. 1-27. Зависимость свободного объема молекулы V_c ($см^3/моль$) в жидких алканах от температуры:

1 — нонан; 2 — октан; 3 — гептан; 4 — гексан.

2. Полярные силы пропорциональны дипольному моменту в первой степени.

3. Межмолекулярные силы обратно пропорциональны корню квадратному из свободного объема в жидкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамзон А. А., Славин А. А. — ЖФХ, 1970, т. 44, № 3, с. 564—569.
2. Абрамзон А. А. — ЖПХ, 1967, т. 40, № 11, с. 2598—2602.
3. Славин А. А., Абрамзон А. А. — ЖПХ, 1974, т. 47, № 9, с. 1995—2000.
4. Batler J. A. V. — J. Chem. Soc., 1933, p. 674—685.
5. Славин А. А., Абрамзон А. А. — ЖФХ, 1972, т. 46, № 7, с. 1823—1826.
6. Коган В. В. Гетерогенные равновесия. Л., Химия, 1968. 430 с.
7. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси В. и др. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Пер. с англ./Под ред. А. Б. Таубмана и З. Н. Маркиной. М., Мир, 1966. 320 с.
8. Elworthy P. H., Florence A. T., Macfarlane C. B. Solubilization by Surface-Active Agents. London, Chapman Ltd, 1968. 335 p.
9. McBain M. E. L., Hutchinson E. Solubilization and Related Phenomena. New York, Acad. Press, 1955. 259 p.
10. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Позин Л. М. и др. — ЖПХ, 1978, т. 51, № 10, с. 2307—2312.
11. Скворский Л. Я., Абрамзон А. А., Чернятьева В. К. и др. — Коллоидн. ж., 1973, т. 35, № 4, с. 786—789.
12. Svens B., Rosenholm B. J. — Coll. Interf. Sci., 1973, v. 44, № 2, p. 495—504.
13. Stigter D. — J. Phys. Chem., 1974, v. 78, № 24, p. 2480—2485.

14. Menger F. M., Jerkunica J. M., Jonston J. C. — J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 15, p. 4676—4678.
15. Яковлев В. Д., Зайченко Л. П., Абрамзон А. А. — ЖПХ, 1979, т. 52, № 11, с. 2471—2475.
16. Абрамзон А. А., Овчарова А. Д., Позин Л. М. и др. — ЖОХ, 1979, т. 49, № 5, с. 974—977.
17. Славин А. А., Абрамзон А. А. — ЖПХ, 1977, т. 50, № 4, с. 773—777.
18. Uhlig H. — J. Phys. Chem., 1937, v. 41, № 9, p. 1215—1225.
19. Vignes A. — J. chim. phys. et phys. chim. biol., 1960, v. 57, № 11—12, p. 966—1005.
20. Коренман Я. И. Экстракция фенолов. Горький, Волго-Вятское кн. изд., 1973. 213 с.
21. Зискинд Б., Казарновский И. — ЖФХ, 1933, т. 4, № 5, с. 683—690.
22. Абрамзон А. А. — ЖПХ, 1965, т. 38, № 11, с. 2597—2599.
23. Абрамзон А. А., Овчарова А. Д. — ЖОХ, 1974, т. 44, № 6, с. 1347—1350.
24. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л., Наука, 1959. 450 с.
25. Гиришфельдер Д. Ж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. Пер. с англ./Под ред. Е. В. Ступоченко. М., ИЛ, 1961. 925 с.
26. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ./Под ред. В. Б. Когана. Л., Химия, 1971. 700 с.
27. Панченков Г. Н. Теория вязкости жидкостей. М., Гостехиздат, 1947. 154 с.
28. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Пер. с англ./Под ред. А. А. Баландина. М., ИЛ, 1948, 584 с.
29. Абрамзон А. А., Островский М. В. — ЖПХ, 1968, т. 41, № 7, с. 1526—1535.
30. Ewell R. H., Eyring H. — J. Chem. Phys., 1937, v. 5, № 9, p. 726—736.
31. Koutzmann W., Eyring H. — J. Am. Chem. Soc., 1940, v. 62, № 11, p. 3113—3125.
32. Gladden J. K., Dole M. — Ibid., 1953, v. 75, № 8, p. 3900—3904.
33. Овчарова А. Д. — Автореф. канд. дисс. Л., ЛХФИ, 1974.
34. Hildebrand J. H., Scott R. U. Regular Solutions. New York, Pr. Hall, 1962. 180 p.
35. Рудаков Е. С. Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. Новосибирск, Наука, 1968. 255 с.
36. Славин А. А. — Автореф. канд. дисс., Л., ЛХФИ, 1974.
37. Nemethy G. — Angew. Chem. 1967, Bd. 79, № 6, S. 260—271.
38. Абрамзон А. А. — Коллоидн. ж., 1967, т. 29, № 4, с. 467—473.
39. Абрамзон А. А., Славин А. А. — ЖФХ, 1972, т. 46, № 7, с. 1712.
40. Неницеску К. Д. Органическая химия. Пер. с англ./Под ред. М. И. Кабачника. Т. 1. М., ИЛ, 1963, 863 с.
41. Allen I., Caldin E. F. — Quart. Rev., 1953, v. 7, № 3, p. 255—279.
42. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. Изд. 3-е. М., Высшая школа, 1971. 415 с.
43. Абрамзон А. А., Славин А. А. — ЖОХ, 1974, т. 43, № 8, с. 1842—1846.
44. Абрамзон А. А. — ЖФХ, 1978, т. 52, № 5, с. 1190—1194.
45. Абрамзон А. А., Славин А. А. — ЖФХ, 1979, т. 53, № 2, с. 363—366.
46. Абрамзон А. А., Славин А. А. — ЖФХ, 1981, т. 55, № 2, с. 370—374.
47. Скрышевский А. Ф. Рентгенография жидкостей. Киев, Изд. КГУ, 1966. 123 с.
48. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Строение вещества. М., ВШ, 1978. 304 с.
49. Абрамзон А. А. — ЖФХ, 1979, т. 53, № 9, с. 2247—2251.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

В настоящее время отсутствуют достаточно строгие методы расчета поверхностного натяжения реальных жидкостей. Это вызвано рядом причин: во-первых, теория межмолекулярных сил в жидкостях развита недостаточно, во-вторых, поверхностное натяжение является свойством, зависящим от нескольких факторов. При этом каждый из факторов имеет свою функциональную зависимость. В связи с этим представляется целесообразным найти зависимость отдельных факторов от свойств молекул и затем обобщить полученные результаты.

Поверхностное натяжение является функцией межмолекулярных сил, геометрии молекулы и числа атомов в ней. Поскольку поверхностное натяжение есть свободная энергия поверхностного слоя, то определяющими его факторами будут: свободная энергия межмолекулярных сил; ориентация молекул в поверхностном слое, определяющая направление силовых полей; присутствие молекул одной фазы во второй; химическое взаимодействие молекул обеих граничащих фаз.

Чтобы проанализировать влияние каждого фактора, необходимо выделить системы, зависящие только от одного из них.

Поверхностное натяжение жидкостей, состоящих из симметричных молекул

Если рассматривать жидкости, у которых силовое поле во всех направлениях одинаково (парафиновые углеводороды, бензол, четыреххлористый углерод) и граничащие фазы не смешиваются, то поверхностное натяжение таких жидкостей должно зависеть только от межмолекулярных сил, оцененных по объемным свойствам вещества. В этом случае оно определяется лишь разностью полярностей фаз, которая является функцией диэлектрической проницаемости. Ребиндер [1] при установлении правила уравнивания полярностей фаз указал на существование зависимости между диэлектрической проницаемостью ϵ и поверхностным натяжением жидкостей σ .

В работе [2] показано, что эта зависимость прямолинейна в координатах (рис. 2-1)

$$\sigma = f\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\right) = f(\Pi)$$

где Π — полярность.

Другая характеристика энергии межмолекулярного взаимодействия — теплота испарения (ΔH_{II}). Поскольку поверхностное натяжение относится к единице площади поверхности, то теплоту испарения следует относить к единице объема, а не к молю. Зависимость σ от ΔH_{II} приведена на рис. 2-2 [2].

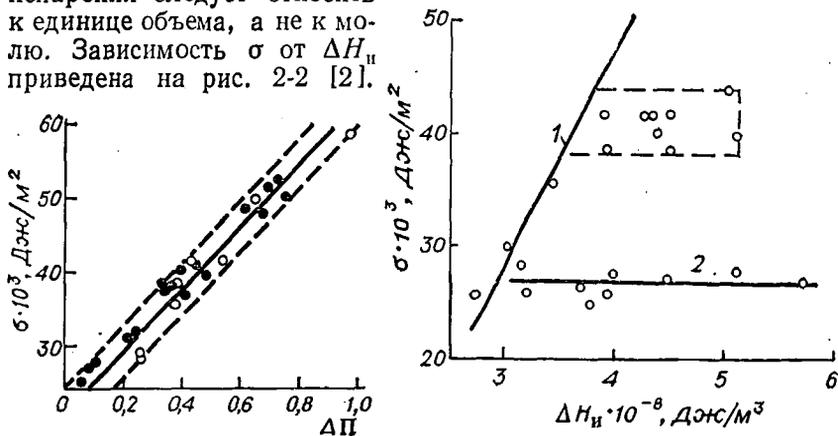


Рис. 2-1. Зависимость поверхностного натяжения σ от разности полярностей фаз $\Delta\Pi$ для систем жидкость—газ (●) и жидкость—жидкость (○). Этот и последующие рисунки построены по данным табл. 2-1.

Рис. 2-2. Корреляция σ и ΔH_{II} в системе жидкость—газ:

1 — симметричные молекулы; 2 — асимметричные молекулы алифатического ряда; пунктиром обозначена область асимметричных молекул ароматического ряда.

Зависимости $\sigma = f(\Pi)$ и $\sigma = f(\Delta H)$ построены для жидкостей, у которых молекулы симметричны и не смешиваются со второй фазой. Как видно из рис. 2-1 и 2-2, обе зависимости имеют аналогичный характер. Для систем жидкость—жидкость и жидкость—газ они описываются одной линейной функцией (см. рис. 2-1)

$$\sigma = G + I \Delta\Pi (\Delta H_{II}) \quad (2-1)$$

где G и I — постоянные; $\Delta\Pi$ — разность полярностей, равная:

$$\Delta\Pi = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} - \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \quad (2-2)$$

В случае систем жидкость—газ для газовой фазы можно принять $\Pi_2 = 0$, так как для газов $\varepsilon_2 = 1$. Тогда $\Delta\Pi = \Pi_1$ (где Π_1 — полярность конденсированной фазы). В уравнении (2-1) свободная энергия G равна поверхностному натяжению при $\Delta\Pi = 0$ и составляет $28 \cdot 10^{-3}$ Джс/м^2 . Меньшее значение поверхностного

ТАБЛИЦА 2-1. Поверхностное натяжение жидкостей при 20° С

Вещество	Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²		ϵ	Растворимость		$P \cdot 10^3$, Па	II
	жидкость — газ	органическая жидкость — вода		в 100 г вещества	в 100 мл воды		
Пентан	15,8	49,0	1,843	0,012	0,036	53	0,225
Изопентан	13,4	48,7	1,84	0,0097	—	80	0,225
Гексан	18,4	49,4	1,87	0,01	0,14	16	0,225
Гептан	20,4	50,2	1,927	0,015	0,005	4,6	0,236
Октан	21,8	50,8	1,96	0,014	0,0015	1,3	0,242
Изооктан	18,8	51,0	1,943	—	—	0,67	0,240
Декан	23,9	51,2	1,95	—	—	0,12	0,240
Додекан	25,5	51,8	2,014	—	—	0,097	0,250
Тетрадекан	26,4	52,2	2,037	—	—	0,23	0,257
Гексадекан	77,64	52,6	2,063	—	—	—	0,262
Циклогексан	25,5	50,2	2,05	0,01	—	11,3	0,260
Декалин	29,9	51,4	2,2	—	—	0,13	0,285
Бензол	28,8	35,0	2,28	0,05	0,055	10	0,300
Толуол	28,5	36,1	2,387	0,045	0,05	3,0	0,315
o-Ксилол	30,1	36,1	2,568	—	—	0,93	0,345
m-Ксилол	28,9	37,9	2,4	0,03	0,0196	0,93	0,320
p-Ксилол	28,4	37,8	2,27	—	—	0,93	0,300
Этилбензол	29,2	38,4	2,4	0,33	0,014	—	0,320
Мезитилен	28,8	38,7	2,35	—	0,02	0,33	0,310
p-Цимол	28,1	34,6	2,26	—	—	0,23	0,295
Тетралин	35,5	38,6	2,77	—	—	0,13 ³⁸	0,372
Стирол	—	34,0	2,43	—	0,031	0,93	0,325
Нитрометан	36,8	9,5	38,6	2,0	1,0	4,4	0,925
Нитробензол	43,9	25,7	36,0	0,19	0,19	0,13 ⁴⁴	0,920
o-Нитротолуол	41,5	27,2	26,2	—	0,065	0,13 ⁵⁰	0,895
m-Нитротолуол	41,4	27,7	23,6	—	0,05	0,13 ⁵⁰	0,882
Диэтиловый эфир	17,0	10,7	4,33	1,47	6,59	53	0,525
Диизопропиловый эфир	17,3	17,9	4,04	0,87	—	23	0,505
Этилацетат	23,9	6,8	6,4	3,3	8,08	9,9	0,645
Бутилацетат	25,2	14,5	5,14	2,4	2,3	—	0,580
Этилбутират	24,0	15,7	5,08	—	0,62	2,0	0,575
Метилбензоат	38,14	16,6	6,59	—	—	0,13 ³³	0,650
Амиллацетат	25,8	12,0	4,81	—	0,2	0,13	0,560
Бензальдегид	40,0	15,5	18	—	—	0,13 ²⁶	0,850
Фурфурол	43,85	5,1	41,7	4,8	8,3	0,13	0,930
Сероуглерод	32,3	48,4	2,647	0,0142	0,22	40	0,355
Дихлорметан	26,5	28,3	9,08	0,2	1,32	5,3	0,730
Хлороформ	27,15	31,6	5,05	0,2	0,8	21	0,575
Четыреххлористый углерод	27,0	45,0	2,24	0,008	0,08	12,1	0,292
Дихлорэтан	32,2	31,0	10,5	0,15	0,869	9,4	0,76
Тетрахлорэтилен	31,7	47,5	2,46	0,01	0,015	2,7	0,311
Бромоформ	41,5	40,9	4,385	—	0,3	0,13	0,53

Продолжение табл.2-1

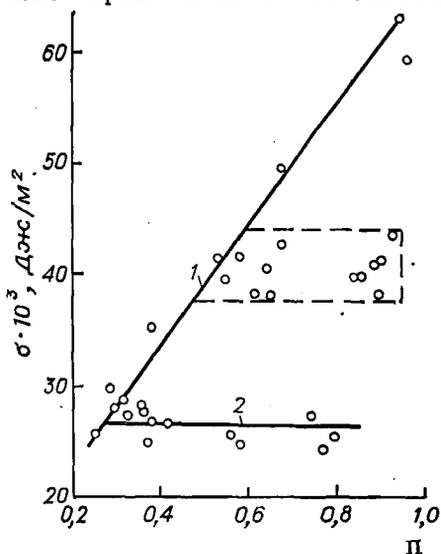
Вещество	Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²		ϵ	Растворимость		$P \cdot 10^3$, Па	II
	жидкость—газ	органическая жидкость—вода		в 100 г вещества	в 100 мл воды		
Этилбромид	24,2	31,2	9,39	—	—	5,3	0,735
Дибромэтан	38,7	36,5	5,0	—	0,43	1,6	0,57
1,1,2,2-Тетрабромэтан	49,7	38,8	6,70	—	—	0,13 ⁵⁵	0,655
Хлорбензол	33,6	37,4	5,94	0,03	0,05	1,2	0,622
Бромбензол	36,5	38,1	5,4	—	0,045	0,65	0,594
Иодбензол	39,7	41,8	4,6	—	0,034	0,13 ²⁴	0,545
Фторбензол	27,35	—	5,4	—	0,032	9,4	0,595
o-Хлорнафталин	41,8	40,1	5,04	—	—	0,13 ⁸⁰	0,575
Бутанол	24,6	1,8	17,8	20,5	7,45	0,64	0,85
Изобутанол	23,0	2,0	18,7	—	—	1,15	0,855
Амиллол	25,7	4,4	15,8	9,4	2,6	0,30	0,83
Изоамиллол	23,2	4,8	14,7	9,6	2,75	0,29	0,82
Гексанол	25,8	6,8	12,5	—	0,706	0,13	0,795
Гептанол	24,5	7,7	11,1	—	0,18	0,13 ⁴²	0,77
Октанол	27,5	8,5	9,85	—	0,06	0,13 ⁵⁴	0,745
Циклогексанол	32,7	3,9	16,8	10,13	5,37	0,13	0,84
Бензиловый спирт	40	—	13	—	3,66	0,13 ⁵⁸	0,835
Этиленгликоль	47,7	—	41,2	—	—	0,13 ⁵³	0,93
Глицерин	63,4	—	43	—	—	0,13 ¹²⁵	0,933
Уксусная кислота	27,8	—	6,16	—	—	1,6	0,63
Пропионовая кислота	26,7	—	3,15	—	—	0,53	0,415
Масляная кислота	26,8	—	2,85	—	—	0,13	0,38
Валериановая кислота	27,8	—	2,66	—	3,4	0,13 ²⁵	0,355
Изовалериановая кислота	25,5	2,7	2,74	—	4,2	0,13 ³⁴	0,37
Капроновая кислота	28,3	5,2	2,6	—	1,0	0,13 ⁶⁶	0,35
Каприловая кислота	27,5	8,2	2,45	—	0,08	0,13 ⁹²	0,326
Олеиновая кислота	32,5	15,7	2,45	—	0,003	0,13 ¹⁷⁶	0,326
Анилин	42,9	5,8	7,25	5,0	3,5	0,13 ³⁰	0,676
Диметиланилин	36,6	—	4,48	—	—	0,13	0,521
o-Толуидин	40,8	—	6,34	—	—	0,13	0,64
m-Толуидин	38,3	—	5,95	—	—	0,13	0,62
Дипропиламин	25,5	1,7	3,07	—	—	—	0,5
Формамид	58,2	—	84	—	—	0,13 ⁵⁰	0,95
Диметилформамид	39,3	—	37	—	—	0,13	0,92
Бутиронитрил	28,1	10,4	20,3	—	—	1,6	0,865
Бензонитрил	38,4	—	25,2	—	—	0,01	0,89
Ацетонитрил	29,1	—	38,8	—	—	10,7	0,925
Гепталь	26,9	13,7	—	—	—	0,27	—
Метиламилкетон	26,2	12,4	—	—	—	0,13	—
Метилгексилкетон	26,9	14,1	—	—	—	0,13	—

Примечание. В графе, содержащей данные о давлении насыщенного пара, цифры в верхнем индексе означают температуру, при которой получено значение P .

натяжения свидетельствует или о значительной взаимной растворимости фаз, или о химических связях между молекулами граничащих фаз. Это поверхностное натяжение определяется лишь дисперсионными силами.

Поверхностное натяжение жидкостей, состоящих из асимметричных молекул

Все алифатические кислоты, эфиры, спирты, кетоны, альдегиды, амины, давление насыщенного пара которых ниже 100 Па, несмотря на резкую разницу в длине цепи и значениях $\Delta\Pi$ и ΔH_v , имеют практически то же значение поверхностного натяжения,



что и парафины (рис. 2-3). Этот эффект начинает проявляться уже у соединений с углеводородной цепочкой в 2—3 атома, т. е. при длине $(5-7) \cdot 10^{-10}$ м, и с очевидностью показывает, что в жид-

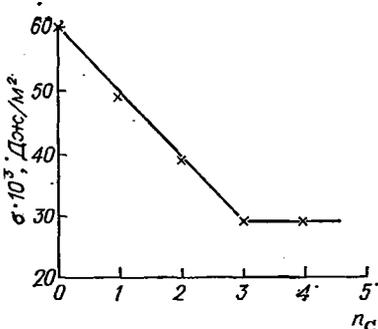


Рис. 2-3. Зависимость σ от Π в системе жидкость—газ. Пояснения см. на рис. 2-2.

Рис. 2-4. Зависимость поверхностного натяжения амидов от числа атомов углерода в алифатической цепи [10].

кости молекулы на границе раздела фаз ориентированы своей полярной группой в жидкость, а неполярной—в газовую фазу. Аналогичная картина наблюдается в ряду ароматических соединений, однако в этом случае электронные эффекты от полярной группы передаются по сопряженным связям бензольных колец, изменяя тем самым поверхностное натяжение в нешироких пределах (см. рис. 2-3).

Используя факт ориентации молекул, можно найти толщину поверхностного слоя, определяющего поверхностное натяжение. Действительно, как следует из равенства поверхностных натяжений парафиновых углеводородов и их замещенных, поверхностное

натяжение должна определять только та часть ориентированной молекулы, которая непосредственно граничит с другой фазой. Зависимость поверхностного натяжения от числа атомов углерода в цепи выражается кривой, показанной на рис. 2-4. Соединения, в которых ориентируется лишь метильная или этильная группа, имеют более высокое значение σ , чем соединения с длинной алифатической цепочкой, но ниже, чем следовало ожидать, исходя из уравнения (2-1). Значит, толщина слоя, определяющего поверхностное натяжение, определяется 2—3 атомами углерода и равна $(5-7) \cdot 10^{-10}$ м.

Поскольку поверхностное натяжение жидкостей, состоящих из асимметричных молекул и содержащих алифатическую цепь, практически равно поверхностному натяжению парафиновых углеводородов, дезориентация молекул поверхностного слоя не обнаруживается при исследовании поверхностного натяжения. Объяснить это можно следующим образом. Приблизительное число дезориентированных молекул на поверхности раздела фаз можно подсчитать по уравнению [3]

$$\frac{n_d}{n} = \exp\left(-\frac{\Delta F_d}{RT}\right) \quad (2-3)$$

где n_d — число дезориентированных молекул; n — общее число молекул на поверхности; ΔF_d — свободная энергия дезориентации.

Ниже приведены значения n_d/n , полученные как функция ΔF_d при 25 °С:

n_d/n	ΔF_d , кДж/моль	n_d/n	ΔF_d , кДж/моль
1	0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	21,0
0,2	4,2	$4,5 \cdot 10^{-5}$	25,2
$3,6 \cdot 10^{-2}$	8,4	$9,2 \cdot 10^{-6}$	29,3
$7,0 \cdot 10^{-3}$	12,6	$1,7 \cdot 10^{-6}$	33,5
$1,3 \cdot 10^{-3}$	16,7	$3,2 \cdot 10^{-7}$	37,7

Из представленных данных видно, что осязательная дезориентация молекул поверхностного слоя наблюдается при $\Delta F_d \leq < 8,4$ кДж/моль.

Ориентировочный расчет показывает, что для кислот и спиртов ΔF_d достигает 20 кДж/моль.

Выигрыш энергии (ΔF) от ориентации молекул на поверхности раздела можно рассчитать по формуле

$$\Delta F = (\sigma_r - \sigma_s) S_m \quad (2-4)$$

где σ_r и σ_s — теоретическое (по рис. 2-1) и экспериментальное значения поверхностного натяжения; S_m — поверхность, которую занимает моль (молекула) вещества в предельном мономолекулярном слое.

В случае прямых 2 (см. рис. 2-2 и 2-3) наблюдается разброс значений $\sigma = (24 + 31) \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Объясняется это тем, что различные соединения имеют разное межмолекулярное расстоя-

ние. Действительно, изомеры ПАВ с разветвленной цепью имеют более низкое поверхностное натяжение, чем линейные ПАВ, поскольку обладают менее плотной упаковкой и, следовательно, меньшим межмолекулярным расстоянием. Сильно разветвленные молекулы, например некоторые силоксаны, имеют весьма низкое поверхностное натяжение [примерно $(18-20) \cdot 10^{-3}$ Дж/м²], несмотря на небольшие значения давления насыщенного пара и высокую полярность.

Зависимость поверхностного натяжения от взаимосмешиваемости фаз

В системах жидкость—газ в качестве характеристики взаимосмешиваемости фаз может служить давление насыщенного пара (P), а в системах жидкость—жидкость такой характеристикой является взаимная растворимость жидкостей (C_p). В отличие от поверхностного натяжения, взаимосмешиваемость фаз есть функция только межмолекулярных сил.

Как видно из данных рис. 2-5, зависимость σ от P и C_p прямолинейна в полулוגарифмических координатах и выражается формулой

$$\sigma_m - \sigma = RTh \ln P(C_p) \quad (2-5)$$

где σ_m и h — постоянные. (При построении этих графиков использовали данные для веществ одного класса и одинаковой полярности, чтобы изменялись только σ и P , C_p .)

Зависимость $\sigma = f(P)$ проявляется при более низких концентрациях, чем зависимость $\sigma = f(C_p)$. Так, в гомологическом ряду парафиновых углеводородов от пентана до гексадекана σ с давлением изменяется на $14 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², в то время как на границе с водой межфазное натяжение этих же соединений изменяется всего на $3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² [4]. Это объясняется тем, что молекулы углеводородов в газовой фазе значительно сильнее влияют на поверхностное натяжение, чем в водной. При сравнении количества (в молях) молекул парафиновых углеводородов в 1 л водной и газовой фаз при давлении насыщенного пара над чистым углеводородом (при 20 °С)

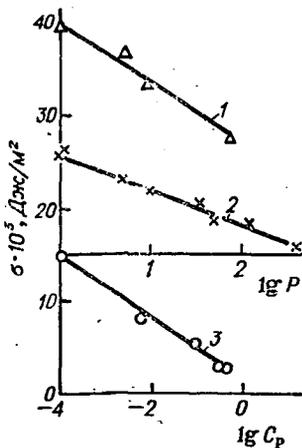


Рис. 2-5. Зависимость поверхностного натяжения от давления насыщенного пара галогенпроизводных бензола (1) и парафиновых углеводородов (2) и от растворимости в воде алифатических кислот (3).

	Водная фаза	Газовая фаза
Пентан	0,0055	0,030
Гексан	0,0016	0,0089
Гептан	0,00055	0,0021
Октан	0,00013	0,00082

видно, что хотя молекул соответствующего углеводорода в газовой фазе больше, чем в водной, однако эти величины сравнимы, а для соседних членов ряда практически одинаковы (гексана в воде и гептана в паре).

Уменьшение поверхностного натяжения в системе углеводород—газ не может быть следствием притяжения между молекулами газовой и жидкой фаз или в системе жидкость—жидкость — между растворенными молекулами и фазой, состоящей из этих молекул, так как расстояние между молекулами больше $10 \cdot 10^{-10}$ м, т. е. больше радиуса действия межмолекулярных сил. Например, при давлении насыщенного пара 1330 Па молекулы октана находятся друг от друга примерно на расстоянии 10^{-8} м. Подтверждает это положение тот факт, что с изменением общего давления поверхностное натяжение изменяется слабо, а давление насыщенного пара оказывает на него весьма сильное влияние. Иными словами, на поверхностное натяжение значительно влияет только количество растворенных молекул.

Влияние взаимосмешиваемости можно объяснить непрерывным обменом между молекулами фаз и поверхности [5]. Отрываясь от поверхности, молекулы оставляют вакансии, которые на какое-то время не успевают заполниться и это приводит к понижению плотности в поверхностном слое. При этом с возрастанием взаимной растворимости компонентов фаз увеличиваются интенсивность обмена молекул, межмолекулярное расстояние и понижается поверхностное натяжение. Такие представления позволяют объяснить большую активность молекул в паре, чем в растворе, так как коэффициент молекулярной диффузии в газовой фазе на 4—5 порядков больше, чем в жидкой.

Для выявления влияния изменения межмолекулярного расстояния на поверхностное натяжение рассмотрены [5] изомеры октана, имеющие одинаковое давление насыщенного пара, но разные плотности и поверхностные натяжения. Таким образом была найдена зависимость поверхностного натяжения от плотности фазы. Для получения математического выражения эти данные недостаточны, однако из них можно вывести весьма интересные полуколичественные зависимости, проливающие свет на природу рассматриваемого явления.

В табл. 2-2 приведены в качестве показателей межмолекулярного расстояния плотности и число СН-связей в 1 м^3 углеводородной фазы n' (для изомеров это строгая характеристика). При увеличении n' на единицу, как видно из данных таблицы, поверхностное натяжение возрастает в среднем примерно на $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. При переходе от пентана ($\sigma = 16,1 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$) к гексадекану ($\sigma = 27,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$) значение n' изменяется на 7, что соответствует изменению σ на $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Отсюда следует, что $\Delta\sigma \approx 8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ (27,6—16,1—3,5) обусловлено давлением насыщенного пара. Изменение поверхностного натяжения вследствие изменения межмолекулярного расстояния в го-

ТАБЛИЦА 2-2. Свойства октана и его изомеров

Вещество	$P \cdot 10^{-2}$, Па	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	$n' \cdot 10^{-22}$
Октан	1,39	21,78	0,7026	66,9
3-Метилгептан	2,08	21,25	0,7058	67,0
4-Метилгептан	2,07	21,02	0,7046	66,9
3-Этилгексан	2,02	21,58	0,7136	67,7
2,4-Диметилгексан	3,10	20,08	0,7077	67,3
2,5-Диметилгексан	3,12	19,80	0,6985	66,2
2,2,4-Триметилпентан	5,14	18,80	0,6919	65,8

мологическом ряду ($3,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²) очень близко к изменению межфазного натяжения того же ряда в системе жидкость—жидкость ($3,2 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²). Таким образом, в системе углеводород—вода из-за низкой растворимости взаимосмешиваемость фаз мало влияет на поверхностное натяжение, а все изменения обусловлены межмолекулярным расстоянием.

По изменению плотности углеводородов с температурой определяли температурный коэффициент поверхностного натяжения. Оказалось, что он равен примерно $0,03 \cdot 10^{-3}$ Дж/(м²·К) и идентичен температурному коэффициенту, полученному по изобаре поверхностного натяжения (см. стр. 89), и общему температурному коэффициенту в системе парафиновый углеводород — вода [3].

Используя данные табл. 2-2, можно определить значения коэффициентов уравнения (2-5), построив зависимость σ от $\ln P$ для изомеров, имеющих близкие значения плотности (октан, 3-метилгептан, 4-метилгептан, 2,4-диметилгексан). С изменением плотности изомеров изменяется лишь σ_m , а h остается постоянным.

Уравнение (2-5) зависимости поверхностного натяжения от взаимосмешиваемости фаз не следует идентифицировать с уравнением зависимости давления насыщенного пара от поверхностного натяжения [6, 7]. В последнем σ выступает как характеристика межмолекулярных сил, что в большинстве случаев неправомерно, так как само σ зависит от давления насыщенного пара. Кроме того, как показано выше, поверхностное натяжение в ряде случаев зависит только от межмолекулярных сил части молекулы [отрезков длиной $(5-7) \cdot 10^{-10}$ м], а давление насыщенного пара — от межмолекулярных сил всех групп молекулы.

Уравнение (2-5) является видоизмененным уравнением Гиббса и полностью совпадает с ним на прямолинейном участке изотермы поверхностного натяжения в координатах $\sigma - \ln C$. Далее этот вопрос будет обсужден подробно (см. стр. 133).

Найденная зависимость поверхностного натяжения от взаимосмешиваемости фаз позволяет определить ряд свойств веществ, недоступных прямым экспериментам — например, найти поверхностное натяжение летучих веществ при давлении насыщенного пара, стремящемся к нулю.

В табл. 2-3 представлены данные, полученные следующим образом. Задаваясь различными значениями ϵ органической жидкости, рассчитывали $\Delta\Pi$ для систем органическая жидкость—воздух и органическая жидкость—вода. Затем в соответствии с полученными значениями $\Delta\Pi$ по графику на рис. 2-1 определяли поверхностное натяжение органической жидкости (σ_1^0) и межфазное натяжение (σ_{12}^0) в отсутствие влияния давления насыщенного пара (P) и по формуле $\sigma_{12}^0 = \sigma_1^0 - \sigma_2^0$ рассчитывали σ_2^0 — поверхностное натяжение воды при $P \rightarrow 0$.

ТАБЛИЦА 2-3. Результаты расчета поверхностного натяжения воды без учета влияния давления насыщенного пара

$\Delta\Pi$		$\sigma_1^0 \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\sigma_{12}^0 \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\sigma_2^0 \cdot 10^3$, Дж/м ²
органическая жидкость—газ	органическая жидкость—вода	органическая жидкость—газ	органическая жидкость—вода	вода—газ
0,2	0,78	30,8	52,4	83,2
0,4	0,58	38,5	45,0	83,5
0,6	0,38	46,0	37,6	83,6
0,8	0,18	53,4	30,0	83,4

Поверхностное натяжение углеводов без учета влияния давления насыщенного пара составляет примерно $(28-30) \times 10^{-3}$ Дж/м² (см. рис. 2-3).

На основании рассмотренных фактов можно сделать следующие выводы и расчеты.

Если слой, определяющий поверхностное натяжение жидкости, имеет толщину около $6 \cdot 10^{-10}$ м, то все, что лежит под ним, не оказывает прямого влияния на поверхностное натяжение. Отсюда следует, во-первых, что межмолекулярные силы в жидкости действуют на расстоянии $(5-7) \cdot 10^{-10}$ м. Во-вторых, поверхностное натяжение должно быть равно свободной энергии межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое этой толщины. Подтверждает это положение приведенный ниже расчет, согласно которому сумма свободных энергий взаимодействия групп молекул в слое указанной толщины оказалась равной поверхностному натяжению.

Исключив все факторы, определяющие поверхностное натяжение (взаимосмешиваемость, химические связи между молекулами граничащих фаз), кроме одного — межмолекулярного взаимодействия, можно найти взаимосвязь между поверхностным натяжением и свободной энергией межмолекулярного взаимодействия [8].

Наилучшей моделью такой системы являются предельные монослои на воде практически нерастворимых кислот, спиртов,

аминов и т. д. В таком слое нет взаимобмена между поверхностью и объемами обеих фаз, который приводит к неконтролируемому увеличению числа вакансий на границе раздела фаз. Как видно из табл. 2-4, поверхностное натяжение такого предельного слоя равно при 20 °С примерно $45 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² [9]. Одна молекула в слое занимает поверхность (S_m) площадью $22 \cdot 10^{-20}$ м², следовательно, на 1 м² поверхности располагается $4,5 \cdot 10^{18}$ молекул, а поверхностная энергия на одну молекулу равна 10^{-20} Дж.

ТАБЛИЦА 2-4. Поверхностное натяжение σ и давление π предельных монослоев, полученных на весах Лэнгмюра

ПАВ	$S_m \cdot 10^4$, м ² /моль	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\pi \cdot 10^3$, Дж/м ²	ПАВ	$S_m \cdot 10^4$, м ² /моль	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\pi \cdot 10^3$, Дж/м ²
Кислоты:				Моноолеат пентаэритрита	1,7	40,5	33
пентадециловая	1,23	43	45	Триолеат пентаэритрита	4,5	44,5	32
пальмитиновая	1,24	43,5	46	Цетиловый спирт	1,24	40,5	48
стеариновая	1,23	42,5	54	Октадециловый спирт	1,26	43	62
олеиновая	1,4	44	31	Октадециламин	1,23	43	46

На основании изложенного рассчитана поверхностная энергия на одну СН-связь в предположении о наличии различного числа СН-связей в поверхностном слое [8]. Данные представлены в табл. 2-5. Здесь же для сопоставления приведены значения энергии межмолекулярного взаимодействия, приходящейся на одну СН-связь в парафиновых углеводородах. Совпадение наблюдается в случае наличия в поверхностном слое пяти СН-связей.

Если рассмотреть [8] на моделях молекул поверхностный слой из ориентированных алифатических цепей, то можно убедиться, что в пропионовой цепочке, имеющей длину около $5 \cdot 10^{-10}$ м, могут взаимодействовать пять СН-связей.

В случае предельного слоя, состоящего из нерастворимого жидкого ароматического монослоя на воде, расчет производят следующим образом. Поверхностное натяжение такого слоя равно $(55-60) \cdot 10^{-3}$ Дж/м². На 1 м² поверхности слоя располагается $3 \cdot 10^{18}$ молекул. Отсюда поверхностная энергия на одну молекулу равна $1,9 \cdot 10^{-20}$ Дж или 11,7 кДж/моль. Как следует из данных табл. 2-5 и моделей молекул [8], в этом случае поверхностное натяжение определяется взаимодействием четырех >>CН- групп, расположенных в слое толщиной около $5 \cdot 10^{-10}$ м.

Таким образом можно рассчитывать поверхностное натяжение простых молекул, для которых легко представить модель

ТАБЛИЦА 2-5. Результаты расчета поверхностной энергии и энергии межмолекулярного взаимодействия СН-связей

Число СН-связей	$\sigma \cdot 10^{-6}$ Дж на одну СН-связь поверхностного слоя		$\Delta G'_n \cdot 10^{-6}$ Дж на одну СН-связь (по данным табл. 1-2)	
	алифатические углеводороды	ароматические углеводороды	алифатические углеводороды	ароматические углеводороды
3	2,01	3,90	—	—
4	1,51	2,93	—	3,14
5	1,21	2,34	1,26	—
6	1,01	1,97	—	—

поверхностного слоя. В тех случаях, когда в слой толщиной около $5 \cdot 10^{-10}$ м входят одни неполярные группы, ориентированные в газовую фазу, или когда молекулы состоят только из одного вида групп, расчет сводится к следующему.

В несмешиваемом с обеими фазами поверхностном слое (толщина которого принимается равной $5 \cdot 10^{-10}$ м) суммируются свободные энергии групп ($\sum \Delta G'_n$) в соответствии с молекулярными моделями. При этом используются значения энергии взаимодействия групп, приведенные в табл. 1-13 (см. стр. 53). Если рассматривать жидкость с низким давлением насыщенного пара, то необходимо учесть понижение поверхностного натяжения, связанное с обменом молекулу между поверхностью и объемом жидкости. Поверхностное натяжение алифатических углеводородов в отсутствие обмена равно примерно $45 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а при растворении в одной фазе составляет около $28 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². В случае ароматических углеводородов имеем соответственно: $\sim 57 \cdot 10^{-3}$ и $\sim 40 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Разность этих величин ($17 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²) следует вычесть из $\sum \Delta G'_n$, чтобы получить σ_m .

Для жидкостей со значительным давлением насыщенного пара необходимо учесть обмен молекул между поверхностью и газовой фазой по уравнению (2-5).

Если в поверхностный слой входят полярные и неполярные группы, то картина резко усложняется и данных для расчета оказывается недостаточным.

Обобщая полученные данные по поверхностному натяжению видим, что уравнение (2-1) является уравнением (1-42) с учетом того, что поверхностное натяжение равно сумме силовых полей в слое, определяющем поверхностное натяжение: $\sigma = \sum_0^{\delta} \Omega \Delta G$. Учитывая динамику молекул на поверхности и уравнение (2-5), получим

$$\sigma = \sum_0^{\delta} \Omega \Delta G - \sum RTh \ln C_p(P) \quad (2-5a)$$

где член $\sum RTh \ln C_p(P)$ представляет собой сумму влияний давления насыщенного пара, растворимости и взаимобмена молекулы поверхности и объема.

Влияние температуры

Для описания температурной зависимости поверхностного натяжения предложен целый ряд эмпирических уравнений, из которых наибольшее распространение получило уравнение Этвеша.

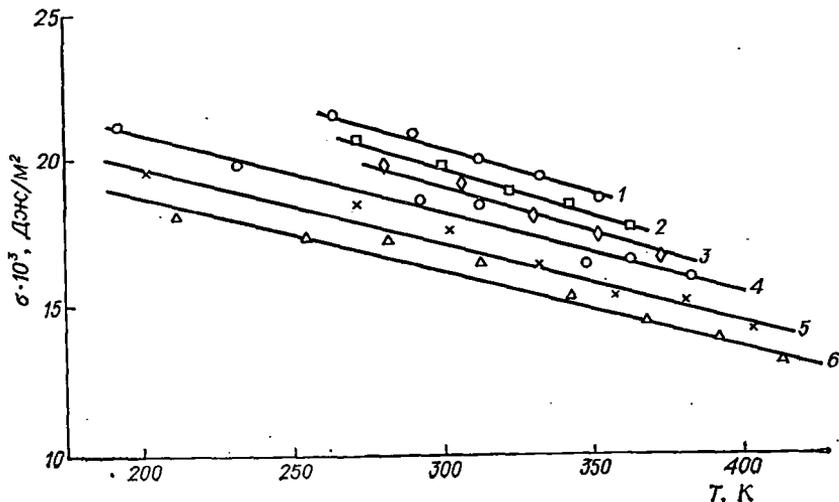


Рис. 2-6. Изобары поверхностного натяжения парафиновых углеводородов:
 $P, \text{ Па}: 1 - 4,0 \cdot 10^3; 2 - 6,6 \cdot 10^3; 3 - 9,3 \cdot 10^3; 4 - 1,3 \cdot 10^4; 5 - 2,7 \cdot 10^4; 6 - 4,0 \cdot 10^4$

Сводку и обзор этих уравнений можно найти в книге Партингтона [11]. Влияние температуры на поверхностное натяжение с точки зрения термодинамики рассмотрено в монографиях Оно и Кондо [12], Русанова [13]. В связи с этим остановимся только на некоторых фактах и их объяснении.

Интересно, что почти все органические жидкости имеют близкие значения температурного коэффициента поверхностного натяжения. Для неполярных жидкостей его значения равны $(0,08 - 0,12) \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$, для полярных органических — $(0,1 - 0,13) \times 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$, для воды — $0,15 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Температурный коэффициент межфазного натяжения парафиновых углеводородов на границе с водой ниже, чем каждой из жидкостей отдельно, и составляет примерно $0,03 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Кроме того, межфазное натяжение в ряде систем жидкость—жидкость с повышением температуры возрастает.

Рассмотрим, какой вклад вносит в температурный коэффициент каждый из факторов, определяющих поверхностное натяжение. На рис. 2-6 приведены зависимости поверхностного

натяжения гомологического ряда парафиновых углеводородов от температуры при постоянных давлениях насыщенного пара [3]. Найденные по углу наклона прямых температурные коэффициенты определяются только тепловым расширением жидкости. Значение их составило $0,03 \cdot 10^{-3}$ Дж/(м²·К), т. е. оказалось равным общему температурному коэффициенту в системе алкан—вода. Очевидно, те изменения, которые происходят в результате повышения растворимости парафиновых углеводородов в воде при увеличении температуры, практически не сказываются на поверхностном натяжении.

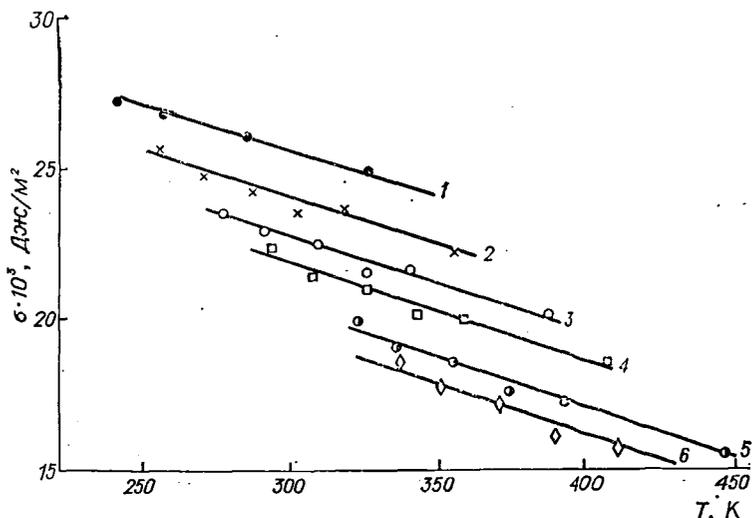


Рис. 2-7. Изобары поверхностного натяжения спиртов:

Р, Па: 1 — $1,3 \cdot 10^2$; 2 — $1,3 \cdot 10^3$; 3 — $5,3 \cdot 10^3$; 4 — $1,3 \cdot 10^4$; 5 — $5,3 \cdot 10^4$; 6 — $1,0 \cdot 10^5$.

Таким образом, если общий температурный коэффициент поверхностного натяжения составляет около $0,1 \cdot 10^{-3}$ Дж/(м²·К), а найденный по изобаре — примерно $0,03 \cdot 10^{-3}$ Дж/(м²·К), то вследствие изменения давления насыщенного пара $d\sigma/dT \approx 0,07 \cdot 10^{-3}$ Дж/(м²·К).

Такое соотношение коэффициентов подтверждается данными системы жидкость—жидкость, в которой взаимная растворимость жидкостей с повышением температуры уменьшается. При этом поверхностное натяжение системы, например октанол—вода, возрастает, т. е. эффект изменения σ вследствие взаимной растворимости компонентов фаз в данной системе превалирует над эффектом понижения σ из-за увеличения межмолекулярного расстояния в результате теплового движения молекул жидкости.

Аналогичные зависимости получены [3] для спиртов. Температурный коэффициент, найденный по данным рис. 2-7, равен примерно $0,03 \cdot 10^{-3}$ Дж/(м²·К). Следовательно, при изменении

температуры происходит лишь незначительная дезориентация молекул поверхностного слоя, что объясняется с помощью формулы (2.3) при $\Delta F_d \gg RT$.

Температурный коэффициент поверхностного натяжения получается при дифференцировании уравнения (2.5а):

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{d \sum \Omega^{\Delta G}}{dT} - \frac{d \sum RTh \ln C_p(P)}{dT}$$

Качественно это уравнение подтверждается следующими данными. Неполарные вещества, имеющие низкое давление насыщенного пара, обладают малым температурным коэффициентом. У полярных соединений с высоким значением давления насыщенного пара большой температурный коэффициент.

Данное уравнение подтверждается и количественными расчетами. В настоящее время трудно рассчитать второй член правой части уравнения, так как не имеется достаточно данных об изменении динамики поверхностного слоя с температурой. Первый же член может быть получен из данных по силовым полям молекул и их зависимости от температуры (см. гл. 1) по крайней мере для простых веществ, например парафиновых углеводородов. Первый член уравнения представляет собой температурный коэффициент поверхностного натяжения для «идеальных» жидкостей:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{d \sum_0^{\delta} \Omega^{\Delta G}}{dT} = \frac{d \sum_0^{\delta} \frac{\Delta G_n}{S}}{dT}$$

С учетом уравнения (1-9) получаем:

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_0^{\delta} \Omega^{\Delta G}}{dT} &= \frac{d \sum_0^{\delta} \frac{\Delta H_n}{S} \lg \frac{A}{T}}{dT} = \frac{d \sum_0^{\delta} \Omega^{\Delta H} \lg \frac{A}{T}}{dT} = \\ &= \sum_0^{\delta} \Omega^{\Delta H} \frac{d \lg \frac{A}{T}}{dT} = - \frac{0,4343 \sum_0^{\delta} \Omega^{\Delta H}}{T} \end{aligned}$$

Данные для расчета $\Omega^{\Delta H}$ приведены на стр. 64. Для парафиновых углеводородов, принимая молекулу за цилиндр с основанием $22 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ и высотой $6 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, для межфазной поверхности 1 м^2 имеем:

$$\sum_0^{\delta} \Omega^{\Delta H} = 18,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$$

Тогда

$$\frac{d \sum_0^{\delta} \Omega^{\Delta G}}{dT} = - \frac{18,6 \cdot 10^{-2} \cdot 0,4343}{293} = -0,0276 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$$

Это значение хорошо согласуется с температурным коэффициентом, найденным по изобаре поверхностного натяжения и для межфазной поверхности вода — парафиновый углеводород.

Взаимосвязь поверхностного и межфазного натяжений

Для практических целей необходимо знать зависимость межфазного натяжения жидкостей от поверхностного натяжения на границе их раздела. Это подтверждается тем, что правило Антона, несмотря на постоянную критику и значительное число отклонений, используется уже более полувека.

Когда две поверхности между жидкостью и паром заменяются одной поверхностью между двумя жидкостями, вместо зависимости $\sigma = f(P)$ устанавливается зависимость $\sigma = f(C_p)$. Кроме того, возможно изменение ориентации молекул на поверхности и в ряде случаев образование водородных связей между молекулами граничащих фаз. Отсюда следует: если обе жидкости обладают низким давлением насыщенного пара, практически взаимно нерастворимы и молекулы их симметричны, а также не взаимодействуют химически, то такие системы должны достаточно хорошо подчиняться правилу Антона без учета взаимного насыщения растворителей:

$$\sigma_{12} = \sigma_{01} - \sigma_{02} \quad (2-6)$$

Данные рис. 2-1 подтверждают правильность уравнения (2-6) при указанных ограничениях. Если же учесть изменение всех факторов, определяющих поверхностное натяжение, то получается уравнение, связывающее межфазное и поверхностное натяжения в общем случае [5]:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2 + RT \ln \frac{P_1^{h_1}}{P_2^{h_2} C_p^{h_3}} - \frac{\Delta F_H + \Delta F_D}{S_m} \quad (2-7)$$

Здесь ΔF_H — свободная энергия водородных связей между жидкостями 1 и 2.

Из сказанного видно, что само поверхностное натяжение не может быть характеристической величиной в правиле Антона. Если используются поверхностные натяжения взаимно насыщенных жидкостей, в значительной степени компенсируются разности от влияния давления насыщенного пара и взаимной растворимости жидкостей. Однако полной компенсации ожидать трудно, поэтому имеются отклонения от правила, особенно для систем с низким межфазным натяжением.

Уравнение (2-7) — эмпирическое, так как все зависимости и уравнения (2-4)—(2-6), из которых оно выведено, получены обобщением экспериментальных данных.

На основании данных, рассмотренных выше, можно высказать соображения о разделяющей поверхности между фазами и о толщинах межфазных слоев.

Согласно Гиббсу, разделяющая поверхность является геометрической плоскостью. Однако в ряде более поздних исследований строятся теории, основанные на предположении о конечной толщине поверхностного слоя, т. е. о наличии поверхностной фазы. Некоторые исследователи (см. обзор по этому вопросу [14, с. 39]) определяли поверхностный слой как область неоднородной плотности. Русанов [13, с. 14] отмечает, что толщина поверхностного слоя может определяться по различным свойствам, причем в каждом случае она может быть разной. В работе [2] к понятию о толщине поверхностного слоя подошли, рассматривая его как слой, определяющий поверхностное натяжение, поскольку большинство характеристик поверхностного слоя получается из значений поверхностного натяжения.

Так как толщина слоя, определяющего поверхностное натяжение, зависит от межмолекулярных сил, радиус действия которых постоянен, то и этот слой не может значительно изменяться с температурой, давлением и другими параметрами.

В некоторых реальных случаях можно составить модель слоя, определяющего поверхностное натяжение. Для этого необходимо провести разделяющую поверхность и от нее в обе стороны отложить радиус действия межмолекулярных сил в жидкости, т. е. примерно $6 \cdot 10^{-10}$ м. Если одна из фаз газовая, а жидкость имеет низкое давление насыщенного пара, то числом молекул в газовой фазе можно пренебречь и слой учитывать лишь в конденсированной фазе, т. е. считать его равным $\sim 6 \cdot 10^{-10}$ м.

Этот вывод подтверждается расчетом (см. стр. 87 и табл. 2-5) толщины поверхностного слоя ($5,5 \cdot 10^{-10}$ м) в случае системы органическая жидкость—воздух при проведении разделяющей поверхности по границе ориентированных алифатических радикалов с газовой фазой.

Дальнейшую информацию о разделяющей поверхности и толщине поверхностного слоя можно получить из анализа рис. 2-1, на котором приведены данные по поверхностному и межфазному натяжениям веществ, обладающих низким давлением насыщенного пара, не взаимсмешиваемых, молекулы которых имеют симметричное силовое поле. Системы, состоящие из этих веществ, как было указано, подчиняются правилу Антонова, что говорит о равенстве вкладов обеих фаз в межфазное натяжение, а, следовательно, и о равенстве толщин слоев как со стороны полярной, так и неполярной фазы. В данном случае очевидно, что разделяющая поверхность проходит между молекулами воды и органической жидкости. Толщина межфазного слоя будет равна примерно $12 \cdot 10^{-10}$ м.

Это значение подтверждается расчетом работы адсорбции W по уравнению

$$W = RT \ln \frac{\Gamma}{\delta C}$$

(где Γ — адсорбция), в которое входит толщина поверхностного слоя δ . В предположении $\delta = 12 \cdot 10^{-10}$ м значения работы адсорбции в системах жидкость—жидкость точно совпадают со значениями, рассчитанными из данных по растворимости и распределению (см. стр. 123).

Значительно сложнее обстоит дело с системами вода—органическая жидкость, в которых органическая фаза состоит из молекул, ориентирующихся на границе раздела фаз, таких, как алифатические кислоты, спирты, амины и т. д. В данном случае разделяющую поверхность провести непросто, как и выделить

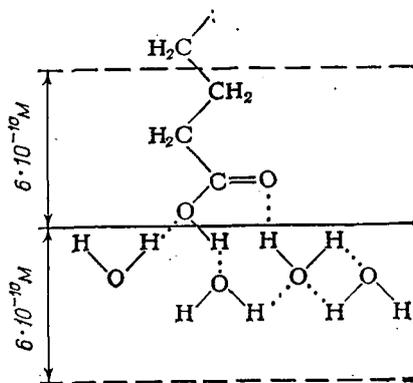


Рис. 2-8. Модель поверхностного слоя в системе алифатическая кислота—вода.

слоя, определяющий поверхностное натяжение. Очевидно, что полярные группы ориентированы в водную фазу, так как, согласно данным табл. 1-13 (см. стр. 64), их значения $\Delta G'_b$ больше $\Delta G'_n$. Это подтверждается следующими данными. Жидкие карбоновые кислоты на границе с водой имеют в пределе межфазное натяжение $\sim 16 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² (см. рис. 2-5, прямая 3). Поверхностное натяжение воды при $P \rightarrow 0$ равно $\sim 83 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² (см. табл. 2-3). Тогда поверхностное натяжение карбоновых кислот, по правилу Антонова, при $P \rightarrow 0$ должно быть равно $83 \cdot 10^{-3} - 16 \cdot 10^{-3} = 67 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², экспериментальное значение поверхностного натяжения при $P \rightarrow 0$ составляет $\sim 30 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Такая разница объясняется неодинаковой ориентацией молекул карбоновых кислот на границе с водой и газовой фазой. Из этого также вытекает, что в системе карбоновая кислота—вода карбоксильные группы входят в поверхностный слой и вносят вклад в межфазное натяжение в противоположность системе карбоновая кислота—газ.

Модель поверхностного слоя системы карбоновая кислота—вода представлена на рис. 2-8. Разделяющая поверхность проходит по атомам водорода карбоксильных групп; в поверхностный слой включены: водный слой, толщиной $6 \cdot 10^{-10}$ м, слой карбоксильных групп и слой из двух метиленовых групп. Влияние групп, входящих в поверхностный слой, будет разным, если это не одинаковые группы. Чем дальше расположена группа от разделяющей поверхности, тем меньше ее вклад.

Учесть влияние на поверхностное натяжение групп $=\text{CH}_2$, находящихся на различном расстоянии от разделяющей поверхности, проходящей по концам алифатических цепей, можно с помощью графика, представленного на рис. 2-4. При удалении по-

лярной группы от разделяющей поверхности поверхностное натяжение понижается на каждую метиленовую группу на 33% от общего понижения. На рис. 2-8 метиленовые группы отделены от разделяющей поверхности двумя атомами, следовательно, их влияние должно быть ослаблено примерно на 66%. Межфазное натяжение в системе парафиновый углеводород—вода составляет около $50 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Отсюда в системе карбоновая кислота—вода межфазное натяжение должно быть равно примерно $16 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Таким образом, проведенные ориентировочные расчеты дают значения, близкие к экспериментальному.

НЕРАСТВОРИМЫЕ МОНОСЛОИ ПАВ НА ЖИДКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Определение и классификация монослоев

Систематические исследования нерастворимых пленок проводятся с конца XIX века. Хорошо известны работы Рэлей, Поккельс, Лэнгмюра, Адама, заложивших основы учения о монослоях.

Рэлей обнаружил, что поверхностное натяжение заметно понижается лишь при покрытии воды пленкой масла толщиной $10 \cdot 10^{-10}$ м. Лэнгмюр, опираясь на опыты Поккельс, предложил прибор для изучения свойств пленок, который практически в первоначальном виде сохранился до сих пор. Им же предложено уравнение состояния пленки

$$\pi S = RT \quad (2-8)$$

где π — двумерное давление; S — площадь поверхности, приходящаяся на одну молекулу ПАВ в монослое.

Адам развил учение Лэнгмюра, проанализировал возможные случаи состояния пленок, провел обширные экспериментальные исследования.

В настоящее время различают газообразное, твердое и жидкое агрегатные состояния пленок, а по характеру изотерм — газообразное, газообразно-растянутое, жидко-растянутое, конденсированное. Об агрегатном состоянии пленки судят по подвижности нанесенного на нее порошка. Однако до сих пор нет четкого представления о зависимости между состоянием пленки и характером изотерм π — S .

Адам [15] выделяет следующие типы пленок:

1. *Газообразные или парообразные пленки* — молекулы не связаны между собой силами когезии и движутся независимо друг от друга, создавая давление на барьер (регистрирующий барьер весов Лэнгмюра). Характерными признаками таких пленок автор считает непрерывное уменьшение давления с увеличением площади, приходящейся на молекулу, и очень низкое поверхностное давление.

2. *Конденсированные пленки* — молекулы плотно упакованы и ориентированы вертикально по отношению к поверхности раздела фаз. Для алифатических спиртов, кислот, аминов минимальное число атомов углерода в цепи, необходимое для конденсации пленки при 15 °С, как полагают различные авторы, равно 11—14 [15, 16]. По данным Брууна [17], первой в ряду жирных кислот, которая образует конденсированную пленку, является пальмитиновая кислота.

3. *Жидко-растянутые пленки* — занимают промежуточное положение между конденсированными и газообразными.

4. *Парообразно-растянутые пленки* — близки к жидко-растянутым, но обладают меньшей когезией.

Дервишиан [18] предложил свою терминологию и классификацию пленок. Он переименовал конденсированные пленки с плотной упаковкой цепей в твердые конденсированные, менее плотно упакованные — в мезоморфные, а жидко-растянутые — в жидкие; переходное состояние между конденсированными и жидко-растянутыми пленками он назвал растянутым мезоморфным состоянием. Название «газообразные пленки» Дервишиан не изменил. В классификации Дервишиана имеются свои слабые места. Нет четкого разграничения между твердыми конденсированными пленками и жидкими пленками с плотной упаковкой. Мезоморфные пленки и пленки, соответствующие переходному состоянию от конденсированных к жидко-растянутым, аналогичны, поэтому их выделение в отдельный класс не оправдано.

Харкинс [19] классифицирует монослои следующим образом: газообразные, жидко-растянутые, жидко-конденсированные, сверхжидкие, твердые и твердые с плотной упаковкой. Такая тонкая градация пленок не оправдана, ввиду отсутствия методов определения каждого вида пленок. Видимо, вследствие этого классификация Харкинса не нашла последователей.

Во многих случаях изотерму π — S нельзя отнести только к одному агрегатному состоянию пленок, а следует различать участки, соответствующие газообразному, жидкому или твердому состоянию.

Как видно из изложенного выше, в вопросе о классификации пленок и их агрегатном состоянии нет единого мнения, поэтому далее будут проанализированы типы пленок и их агрегатное состояние.

Казалось бы, самыми простыми являются газообразные монослои, в которых каждая молекула не соприкасается с соседними и состояние пленки описывается уравнением (2-8), подобным уравнению для трехмерного состояния газа: $PV = RT$. В этом случае зависимость π от $1/S$ должна быть линейной. Однако ни для одной системы, найденной нами в литературе, не удалось для газообразных монослоев получить линейную зависимость в указанных координатах. Ряд авторов [20, 21] считает, что

в самых разреженных монослоях молекулы ПАВ находятся тоже в виде островков-агрегатов.

Экспериментальное изучение газообразных монослоев затруднено, так как π таких пленок составляет $(1,0-0,01) \cdot 10^{-3}$ Дж/м². В литературе [15, 22] доминирует мнение, что в газообразном монослое нерастворимого ПАВ молекулы ориентированы горизонтально к поверхности и не соприкасаются друг с другом. Монослой практически всех нерастворимых ПАВ не является термодинамически устойчивым, так как в ванне весов Лэнгмюра может раствориться на несколько порядков больше молекул, чем присутствует даже в насыщенном монослое. Действительно, растворимость стеариновой кислоты 0,034% или около 10^{-4} моль/л, объем ванны весов Лэнгмюра больше 1 л, а площадь поверхности равна примерно 10 дм². На этой поверхности может даже в предельном слое разместиться всего 10^{-6} моль, что на два порядка меньше, чем растворимость в объеме ванны. Следовательно, монослой нерастворимых ПАВ устойчивы кинетически и существуют благодаря высокому энергетическому барьеру растворения, создаваемому когезией углеводородных цепей в поверхностном слое. Монослой образует собственную фазу, не находящуюся в равновесии с объемом. В отсутствие когезии нет причин для существования пленки и молекулы ПАВ должны растворяться и подчиняться законам адсорбции растворимых ПАВ, т. е. подчиняться уравнениям Гиббса, Лэнгмюра, Шишковского. Из сказанного следует, что так называемые «газообразные пленки» это не что иное, как обычные адсорбционные слои растворимых ПАВ [23].

Из анализа имеющегося в литературе материала легко убедиться, что все жидкие ПАВ дают жидко-растянутые пленки (рис. 2-9, кривая 6)*. Твердые вещества с низкой температурой плавления (например, миристиновая и тридециловая кислоты) при небольших концентрациях на поверхности образуют жидко-растянутые пленки, а при высоких концентрациях — конденсированные пленки. Твердые вещества с высокой температурой плавления образуют конденсированные пленки (кривые 2—4 на рис. 2-9). Чем выше температура плавления вещества, тем ближе к оси ординат сдвинута изотерма. При этом ее вид приближается к вертикальной линии (кривая 1 на рис. 2-9), которая является изотермой для абсолютно нерастаекающихся и нерастворимых веществ (например, серебряные соли карбоновых кислот).

Монослой жидких веществ даже при насыщении резко отличаются от монослоев твердых веществ (см. рис. 2-9), поэтому их нельзя относить к одному типу конденсированных пленок.

* В ряде случаев твердые ПАВ с высокой температурой плавления могут также образовывать жидко-растянутые монослой — например высокомолекулярные ПАВ, полярные группы которых находятся в воде, а неполярные не обеспечивают твердого агрегатного состояния пленки.

Подвижность пленок твердых веществ в случае $S > S_m$ обусловлена тем, что твердые ПАВ образуют островки на поверхности воды (обнаружены с помощью электронного микроскопа

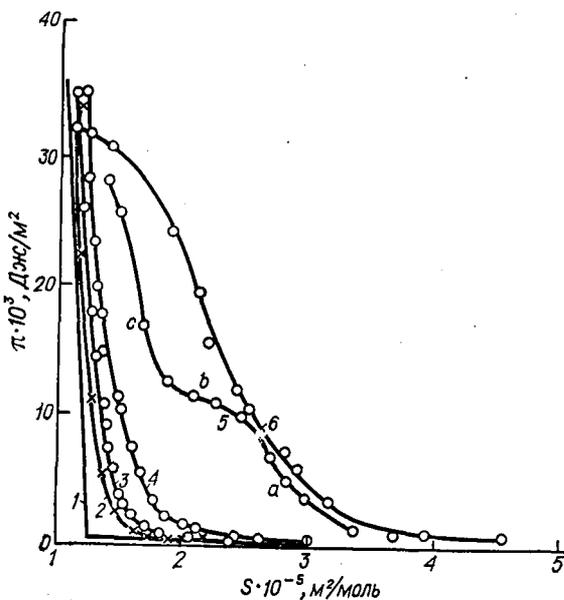


Рис. 2-9. Изотермы π — S пленок ПАВ:

1 — идеализированное вещество, абсолютно нерастворимое и не растекающееся по поверхности воды; 2 — лигноцериновая кислота; 3 — бегеновая кислота; 4 — стеариновая кислота; 5 — миристиновая кислота; 6 — олеиновая кислота.

[24]). До соединения этих островков в сплошную пленку π имеет очень низкое значение (менее $1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²), соответствующее газообразным пленкам.

В случае ПАВ с низкой температурой плавления (миристиновая кислота) жидкая пленка постепенно затвердевает при уменьшении S . На участке *b* (изотерма 5 на рис. 2-9) образуются твердые островки, которые плавают в жидкой пленке, затем пленка полностью переходит в конденсированную. Участок *c*, как правило, наблюдается при больших значениях π .

Из приведенного материала видно, что об агрегатном состоянии вещества в пленке в настоящее время можно судить лишь по виду изотермы.

Очевидно, можно употреблять более простую и физически ясную классификацию монослоев, отличающуюся от предыдущих деталями:

твердые, соответствующие твердому агрегатному состоянию вещества (см. изотермы 2—4 на рис. 2-9);

жидко-растянутые, соответствующие жидкому состоянию;

газообразные — с отдельными молекулами.

Жидкие и твердые монослои в зависимости от количества ПАВ на поверхности могут быть: а) предельными со строго вертикальной ориентацией; б) сплошными — пленка непрерывна, но моле-

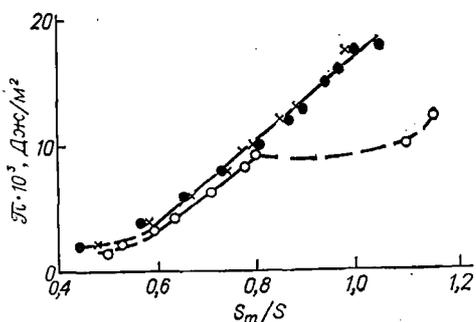


Рис. 2-10. Изотермы $\pi-S_m/S$ монослоев этиловых эфиров миристиновой (O), пентадециловой (X) и пальмитиновой (●) кислот при 25 °C [27].

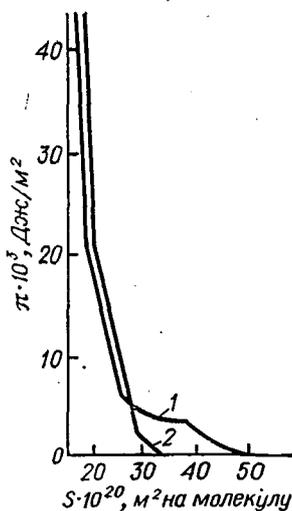


Рис. 2-11. Изотермы $\pi-S$ монослоев пентадециловой (1) и пальмитиновой (2) кислот [28].

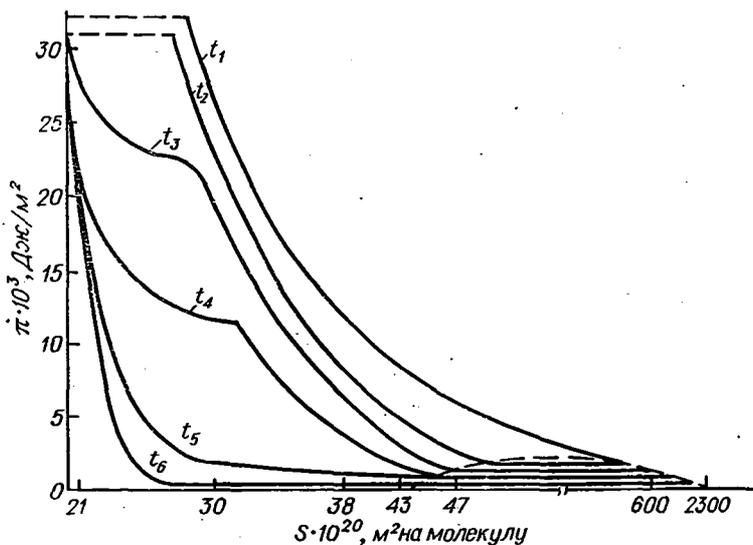


Рис. 2-12. Изотермы $\pi-S$ монослоев пентадециловой кислоты при различных температурах [25].

$t_1 > t_2 > t_3 > t_4 > t_5 > t_6$.

кулы располагаются под углом к поверхности (для жидких ПАВ так называемые жидко-растянутые); в) гетерогенными — на поверхности плавают островки.

Каждый тип монослоя легко определить по виду изотермы π — S с помощью приведенных ниже методик. Задача сводится собственно к выявлению твердого или жидкого агрегатного состояния вещества в монослое. Так, изотерма жидких монослоев представляет собой кривую, выпрямляющуюся в координатах π — S_m/S (рис. 2-10). Изотермы твердых ПАВ состоят из двух или трех пересекающихся прямых, в некоторых случаях соединенных небольшим криволинейным участком (рис. 2-11).

Существует промежуточный случай: монослои низкоплавких веществ, которые на одном участке образуют жидкие пленки (эта часть изотермы выпрямляется в координатах π — $1/S$), затем — переходный горизонтальный участок, а при еще более низких значениях S — твердый монослой (рис. 2-12).

Факторы, определяющие поверхностное давление

Природу поверхностного давления помогает понять следующий вывод [15]: поверхностное натяжение есть свободная энергия единицы площади поверхности, или работа, необходимая для уве-

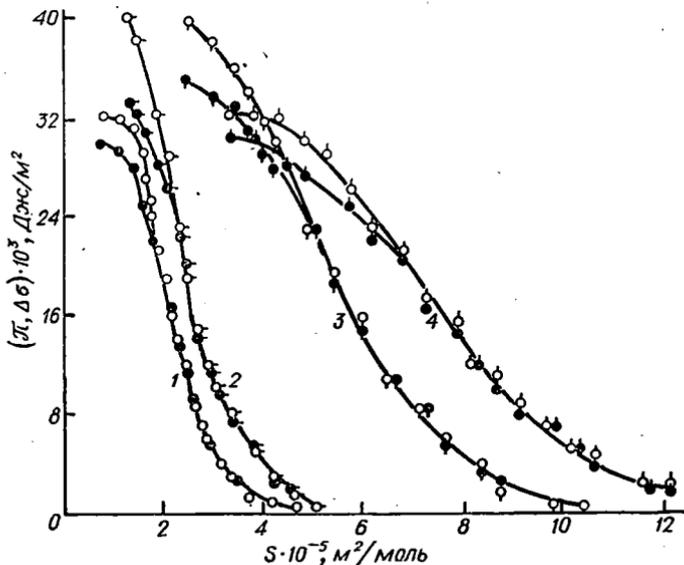


Рис. 2-13. Зависимость π и $\Delta\sigma$ от поверхности пленки, занимаемой одним молем: 1 — олеиновая кислота; 2 — моноолеат пентаэритрита; 3 — диолеат пентаэритрита; 4 — триолеат пентаэритрита. Светлые кружки — зависимость π от S ; темные кружки — зависимость $\Delta\sigma$ от S .

личения площади поверхности на единицу. Если допустить, что подвижный барьер длиной l , сжимающий поверхностный слой ПАВ в кювете с водой, переместится на расстояние dx , способствуя расширению пленки, то при поверхностном давлении π будет совершена работа $\pi l dx$. В то же время площадь $l dx$ со сво-

бодной энергией σ_0 (σ_0 — поверхностное натяжение чистой жидкости) заменяется такой же площадью со свободной энергией σ (σ — поверхностное натяжение жидкости, покрытой пленкой ПАВ). В этом случае работа равна: $(\sigma_0 - \sigma) l dx$. Приравняв оба выражения, получим:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma \quad (2-9)$$

В соответствии с приведенным выводом поверхностное давление есть разность поверхностных натяжений по обе стороны барьера.

Изотермы $\pi-S$ жидких монослоев олеиновой кислоты и эфиров пентаэритрита и олеиновой кислоты приведены на рис. 2-13. Сравнение полученных значений $\Delta\sigma$ и π таких пленок показывает [26], что эти величины практически совпадают до момента, когда отношение S_m/S равно $\sim 0,9$. При более высоких концентрациях ПАВ в поверхностном слое $\pi > \Delta\sigma$. Для пленок ПАВ характерно увеличение π в монослоях на солевых подложках, по сравнению с чистой водой. На рис. 2-14 приведены изотермы $\pi-S$ и $\Delta\sigma-S$ монослоя диолеата пентаэритрита на воде и солевых растворах. Независимо от подложки величины π и $\Delta\sigma$ при низких концентрациях ПАВ совпадают, а при высоких $\pi > \Delta\sigma$.

Для линейных молекул нерастворимых жидких предельных монослоев характерно, что σ не понижается ниже $\sim 40 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² ($\Delta\sigma \approx 32 \cdot 10^{-3}$), но π может значительно превышать $\Delta\sigma$. Такое поведение пленок объясняется тем, что при поджатии предельного монослоя давление от подвижного барьера механически передается к регистрирующему барьеру. При этом межмолекулярное расстояние существенно не изменяется и σ остается постоянным.

Несколько другая картина наблюдается для монослоев твердых ПАВ (табл. 2-6). При больших значениях S величина $\Delta\sigma$ несколько превышает π , при малых — π намного больше $\Delta\sigma$. В данном случае недостаточно объяснить разницу между π и $\Delta\sigma$

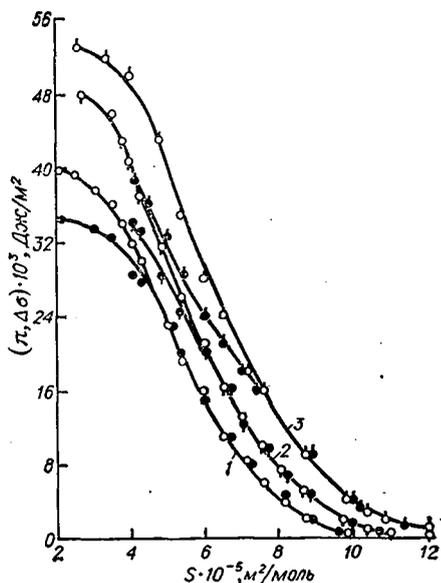


Рис. 2-14. Изотермы $\pi-S$ и $\Delta\sigma-S$ монослоев диолеата пентаэритрита на различных подложках:

1 — вода; 2 — 19% раствор NaCl; 3 — 27% раствор NaCl. Светлые кружки — зависимость π от S ; темные кружки — зависимость $\Delta\sigma$ от S .

натяжение между ниткой и регистрирующим барьером не изменяется, т. е. $\Delta\sigma = 0$. Следовательно, порошок передает давление, при этом поверхностное натяжение практически не изменяется.

Внешнее давление проявляется при $S \rightarrow S_m$. В монослоях, близких к насыщению, т. е. при $S_m/S \approx 1$, действуют сразу два давления.

Внутреннее давление. Как видно из данных рис. 2-15, начало жидко-растянутого участка монослоя (прямолинейного участка

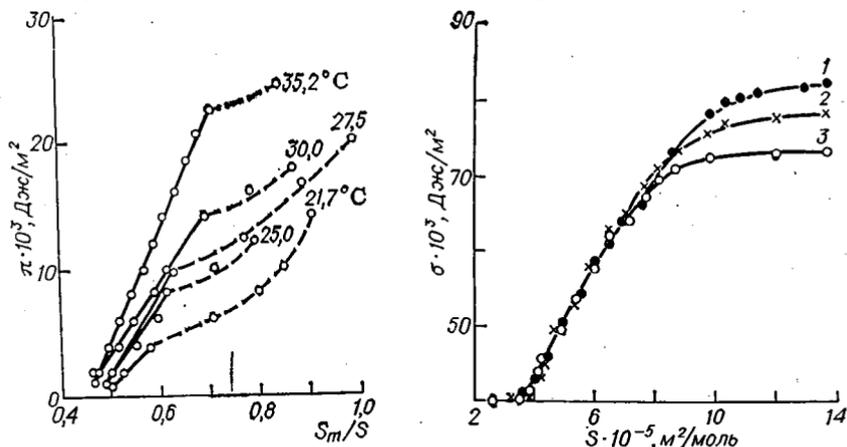


Рис. 2-15. Изотермы $\pi-S_m/S$ монослоев пентадециловой кислоты при различных температурах [30].

Рис. 2-16. Зависимость поверхностного натяжения пленки диеолеата пентаэритрита от подложки:

1 — 27% раствор NaCl; 2 — 19% раствор NaCl; 3 — вода.

в координатах $\pi_i - 1/S$ наблюдается при $\pi_i \approx 1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², т. е. в начале активного участка изотермы поверхностного натяжения. При этом толщина δ_{\min} поверхностного слоя, состоящего из алифатических цепей молекул ПАВ, равна $(6 \div 7) \cdot 10^{-10}$ м *

* Из данных рис. 2-14, 2-16 и табл. 2-7 следует, что при $\delta > (5 \div 10) \cdot 10^{-10}$ м подложка не влияет на поверхностное натяжение. Однако, если увеличивать концентрацию ПАВ на поверхности, то, несмотря на отсутствие влияния подложки, поверхностное натяжение будет понижаться. Причина станет понятна, если уравнение [13]

$$\sigma = \int_0^z (P_N - P_T) dz$$

проинтегрировать в пределах от 0 до δ (обозначения см. на рис. 2-17)

$$\sigma = \int_0^{\delta} (P_N - P_T) d\delta = (P_N - P_T) \delta$$

где P_N и P_T — нормальное и тангенциальное давления.

С увеличением концентрации ПАВ значение P_T возрастает, а P_N или остается постоянным, или понижается.

ТАБЛИЦА 2-7. Значения S , σ и δ_{\min} пленок жидких ПАВ при $\pi \approx 1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²

ПАВ	$S \cdot 10^{-5}$, м ² /моль	$S_m \cdot 10^{-5}$, м ² /моль	S_m/S	$\delta_{\min} \cdot 10^{10}$, м	$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²
Олеиновая кислота	4,2	1,4	0,3	7	71,2
Моноолеат пентаэритрита	5,0	1,7	0,3	6	71,3
Диолеат пентаэритрита	9,5	3,4	0,4	6	71,2
Триолеат пентаэритрита	13,0	4,6	0,4	7	71,4

(табл. 2-7), а $S_m/S > 0,4$, т. е. слой концентрированный. До этого значения S_m/S поверхностное натяжение понижается весьма слабо ($\Delta\sigma < 1 \times 10^{-3}$ Дж/м²).

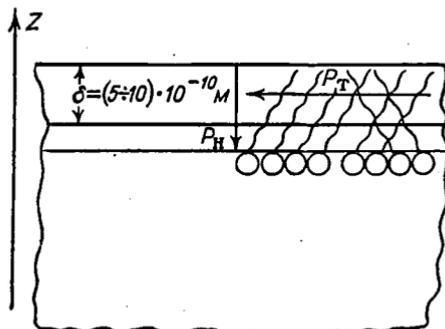


Рис. 2-17. Модель поверхностного слоя.

На рис. 2-16 приведены изотермы $\sigma-S$ диолеата пентаэритрита на воде, 19 и 27% растворах хлорида натрия, которые имеют σ_0 , соответственно, $72,5 \cdot 10^{-3}$; $78 \cdot 10^{-3}$; $84 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Из данных рисунка следует, что изотермы зависят от подложки лишь при $S > 8 \cdot 10^5$ м²/моль. По данным рис. 2-14, рассчитано [26], что в этой

переходной точке толщина слоя, состоящего из углеводородных цепей на воде, равна $\sim 8 \cdot 10^{-10}$ м. В работе [9] при исследовании поверхностного натяжения монослоев серебряных солей карбоновых кислот показано, что для линейных молекул с углеводородной цепочкой подложка не влияет на поверхностное натяжение при длине цепочки более трех углеродных атомов, т. е. $\sim 6 \cdot 10^{-10}$ м.

Таким образом, различными экспериментальными методами подтверждается ранее сделанный вывод о том, что толщина слоев, определяющих поверхностное натяжение, лежит в пределах $(5-10) \cdot 10^{-10}$ м. Следовательно, при увеличении расстояний межмолекулярные силы асимптотически приближаются к 0, а резкое усиление межмолекулярных сил наблюдается на расстояниях, меньших $10 \cdot 10^{-10}$ м.

Из рассмотренного материала следует, что $\pi_i = \Delta\sigma$ для пленок жидких веществ, начиная от концентраций ПАВ на поверхности, соответствующих толщине углеводородных цепей более $5 \cdot 10^{-10}$ м (при этом $\pi_i > 1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а $S_m/S \approx 0,5$), до почти предельного слоя ($S_m/S \approx 1,0$). Иными словами, условие (2-9) выполняется, когда поверхность полярной жидкости покрывается фазой из менее полярных молекул. Тогда условие изменения

поверхностного давления при замещении поверхности молекулами нерастворимого в подложке ПАВ будет иметь вид

$$d\pi_i = bS_x d\Gamma \quad (2-10)$$

где b — коэффициент пропорциональности; S_x — поверхность молекулы, зависящая от ее ориентации и геометрии; Γ — концентрация молекул ПАВ на поверхности ($\Gamma = 1/S$).

Интегрируя уравнение (2-10), получим

$$\pi_i + a = bS_x\Gamma \text{ или } \pi_i + a = b(S_x/S) \quad (2-11)$$

где a — константа интегрирования.

Так как это уравнение верно для жидких самопроизвольно растекающихся пленок при условии $1,0 > S_m/S > 0,5$, то для нахождения постоянных нельзя воспользоваться граничными условиями $\pi_i = 0$ при $\Gamma = 0$ и $\pi_i = \pi_{\max}$ при $\Gamma = \Gamma_m$. Поэтому физический смысл и значения постоянных можно найти из сопоставления фактического материала. Как уже отмечалось, в координатах $\pi-1/S$ жидко-растянутый участок изотермы выпрямляется, и отрезок, отсекаемый на оси ординат, есть постоянная интегрирования, а угол наклона — функция от bS_x .

В зависимости от характера блокирования поверхности молекулами ПАВ величина S_x может быть или площадью поперечного сечения молекулы, или площадью продольного сечения молекулы. Решить вопрос в пользу того или иного варианта можно только с помощью эксперимента. В работах Смита [28] и Огарева [29] (рис. 2-18) приведены изотермы жидких ПАВ — ненасыщенных карбоновых кислот с числом атомов углерода от 16 до 24. Все изотермы лежат в очень узкой полосе, практически изотермы на жидко-растянутом участке для всех членов гомологического ряда одинаковы, т. е. S_x у всех одно и то же независимо от длины молекулы.

На рис. 2-13 приведены изотермы эфиров пентаэритрита и олеиновой кислоты, длина углеводородных цепей которых одинакова, а площадь поперечного сечения (S_m) разная. Изотермы этих ПАВ зависят от S_m , однако все изотермы совпадают в координатах $\pi-S/S_m$, а в координатах $\pi-S_m/S$ (рис. 2-19) и совпадают, и выпрямляются, т. е. давление пропорционально площади поперечного сечения молекулы, следовательно, $S_x = S_m = 1/\Gamma_m$.

В табл. 2-8 приведены значения a и b , определенные по изотермам $\pi-S$ различных авторов, а также значения давления растекания ПАВ по поверхности воды (π_p). Из сопоставления данных видно, что постоянная a представляет собой давление растекания.

Таким образом, уравнение, описывающее изменение поверхностного давления при замещении поверхности слоем нерастворимых, растекающихся жидких ПАВ, имеет вид:

$$(\pi_i + \pi_p) S = bS_m \quad (2-12)$$

В предельном слое $S = S_m$ и $\pi_i = \pi_p$. Тогда из уравнения (2-12) получаем: $b = 2\pi_p$. Это соотношение подтверждается данными табл. 2-8. Подставив выражение для b в уравнение (2-12),

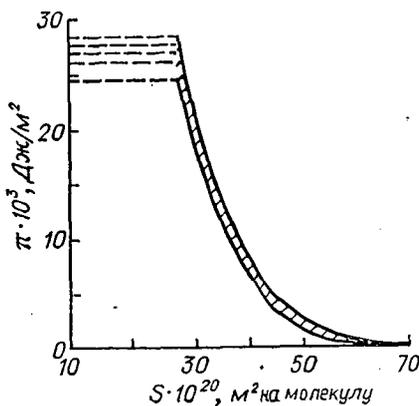


Рис. 2-18. Изотермы $\pi-S$ монослоев ненасыщенных карбоновых кислот C_6-C_{22} [28].

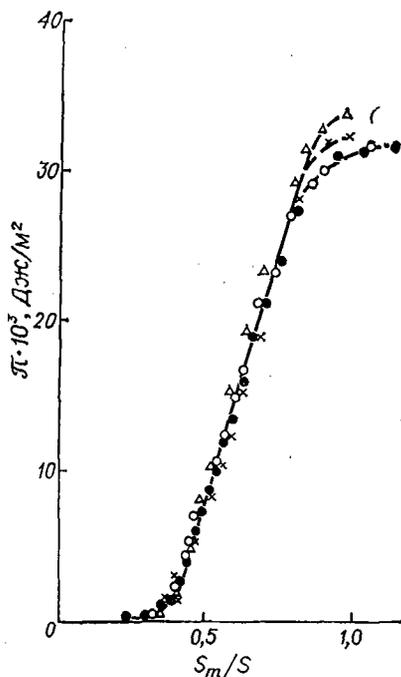


Рис. 2-19. Изотермы $\pi-S_m/S$ пленок ПАВ: ● — олеиновая кислота; X — моноолеат пентаэритрита; Δ — диолеат пентаэритрита; ○ — триолеат пентаэритрита.

получаем уравнение для жидко-растянутого монослоя, в котором отсутствуют экспериментальные коэффициенты:

$$\pi_i = \pi_p \left(\frac{2S_m}{S} - 1 \right) \quad (2-13)$$

ТАБЛИЦА 2-8. Значения a и b уравнения (2-11) для пленок жидких ПАВ [27]

ПАВ	$t, ^\circ\text{C}$	$a \cdot 10^3$	$b \cdot 10^3$	$\pi_p \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$
Олеиновая кислота	20	26	67	30
Моноолеат пентаэритрита	20	26	67	—
Диолеат пентаэритрита	20	26	67	33
Триолеат пентаэритрита	20	26	67	30
Ненасыщенные кислоты	22	30	60	30
Этиловые эфиры кислот:				
миристиновой	25	16	33	17
пентадециловой	25	16	33	17
пальмитиновой	25	12	25	13
маргариновой	25	9	20	8
Метилолеат	22	20	35	16
Бутилпальмитат	21	13	25	12

Внешнее давление. В предельном идеализированном случае, когда ПАВ практически нерастворимо в воде и не растекается (к подобным веществам приближаются серебряные соли жирных кислот), условие $\pi = \Delta\sigma$ должно выполняться при $S = S_m$. Граничные условия для π_e записываются в виде:

$$\pi_e = 0 \text{ при } S > S_m; \quad \pi = \pi_e \text{ при } S \leq S_m$$

В случае таких твердых ПАВ, как высшие карбоновые кислоты и спирты, на участке изотермы, где наблюдается резкий подъем, π в основном определяется внешним давлением, однако в этом случае четкое разграничение вкладов π_e и τ_i трудно осуществить.

Таким образом, имеются уравнения и граничные условия для двух крайних случаев нерастворимых ПАВ: жидких, растекающихся по поверхности и твердых, абсолютно нерастекающихся (см. изотермы *b* и *l* на рис. 2-9). Промежуточные случаи, когда влияют оба фактора, требуют дальнейшего изучения.

Особенности изотерм монослоев твердых ПАВ. Ряд изотерм поверхностного давления твердых ПАВ представлен на рис. 2-9 (кривые 2—4), рис. 2-11 и рис. 2-12 (кривые при температурах t_3 и t_6). В общем случае изотермы $\pi-S$ твердых ПАВ имеют вид, показанный на рис. 2-20, т. е. изотерма состоит из трех пересекающихся прямых, обозначенных *a*, *b*, *c*. Однако в ряде случаев исследователи получают плавные переходы между участками. Считается [15], что это обусловлено качеством исходных продуктов и растворителей.

Наиболее полные экспериментальные данные по участку *a*, подтвержденные новейшими результатами, представлены в книге Адама (см. рис. 13 и 18 в работе [15]). Из этих рисунков видно, что, в противоположность правилу Траубе, чем больше атомов углерода в алифатической цепи молекул нерастворимых ПАВ, тем меньше поверхностное давление. Низшие члены ряда, дающие при больших концентрациях и несколько повышенной температуре жидко-растянутые монослои, имеют зависимость $\pi-S$ в виде плавной кривой, расположенной близко к абсциссе, а высшие — в виде прямой, практически параллельной оси абсцисс. В промежуточных случаях кривая переходит в прямую при понижении *S*. Ни в одном случае кривая при больших *S* не выпрямилась в координатах $\pi-1/S$, а это должно было происходить при подчинении уравнению $\pi S = RT$. Объясняются эти факты, видимо, существованием ПАВ на участке *a* в виде островков, наличие которых предполагалось давно, а в последнее время экспериментально доказано [22] с помощью электронной микроскопии. В случае твердых островков поверхностное давление практически не наблюдается до соединения островков друг с другом, а незначительное давление имеет место, видимо, благодаря небольшой растворимости молекул ПАВ. Эта точка зрения подтверждается тем, что с увеличением растворимости молекул (уменьшением

длины алифатической цепи) возрастает π , как это видно из указанных рисунков книги Адама. Для легкоплавких ПАВ зависимость π от S на участке a (при $\pi < 1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²) выражается уравнением:

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{S_n} \ln \frac{S_m}{S}$$

или

$$S = S_m \exp \left(- \frac{\pi - \pi_0}{RT} S_n \right)$$

где π_0 и S_n — постоянные.

Это уравнение получено по данным рис. 2-21, представляющего собой результаты Адама (см. рис. 13 и 18 в работе [15]) в координатах π — $\lg (S_m/S)$. В случае вышних, т. е. высокоплавких, членов ряда зависимость выражается прямой, практически

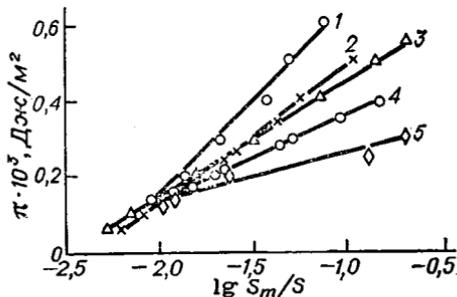
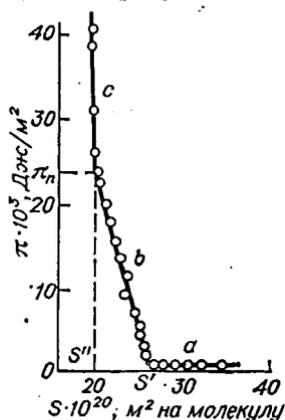


Рис. 2-20. Изотерма π — S монослоя стеариновой кислоты на воде ($t = 20^\circ\text{C}$), полученная на весах Лэнгмюра.

Рис. 2-21. Зависимость $\pi - \lg \frac{S_m}{S}$ монослоев этиллаурата (1), этилмиристана (2), лауриновой кислоты (3), этилпентадеканата (4) и этилпальмитата (5) при низких давлениях по данным Адама [15].

параллельной оси абсцисс, и записывается как $\pi(S) = \text{const}$. Таким образом, на участке a изотермы π — S твердые нерастворимые ПАВ существуют в виде островков на поверхности воды. Интересно сравнить этот участок с переходным от жидко-растянутого к конденсированному, который также параллелен оси абсцисс, т. е. $\pi(S) = \text{const}$, и на котором твердые островки плавают в жидкой пленке. На этом участке наблюдается значительное поверхностное давление благодаря наличию жидкой пленки.

При соединении островков происходит резкое увеличение поверхностного давления (участок b на рис. 2-20). Начало участка (точка S' на оси абсцисс) лежит вблизи предельного значения S . Этот участок называют жидко-растянутым на том основании, что насыпанный на такую пленку тальк подвижен. Однако, как указывалось выше, это неточный метод установления агрегатного

состояния вещества в пленке, поскольку твердые непрочно соединенные островки могут быть подвижны. Все изотермы жидкорастянутых пленок выпрямляются в координатах $\pi-1/S$. В данном случае имеется прямолинейная зависимость в координатах $\pi-S$, следовательно, на участке b имеет место твердый гетерогенный слой, т. е. островки соединились, но в ряде мест поверхность подложки свободна от молекул ПАВ.

Участок c представляет собой твердый гомогенный слабо сжимаемый монослой и точку S'' часто называют [24] пределом сжимаемости, т. е. достижения предельного монослоя ($S'' \approx S_m = 1/\Gamma_m$). Если бы ПАВ абсолютно не растворялось, то участок c , очевидно, должен бы быть параллелен оси ординат, т. е. $S(\pi) = \text{const}$.

От момента соприкосновения островков до их соединения в гомогенную пленку практически предельного слоя изотерма $\pi-S$ определяется линейной зависимостью

$$\pi = \pi_0 - \frac{\Delta\pi}{\Delta S} S$$

где π_0 и $\frac{\Delta\pi}{\Delta S}$ — постоянные.

При $S = S_m$ $\pi = \pi_n$ (см. рис. 2-20). Отсюда

$$\frac{\pi_0 - \pi_n}{S_m} = \frac{\Delta\pi}{\Delta S} \text{ и } \pi = \pi_0 - (\pi_0 - \pi_n) \frac{S}{S_m}$$

Эта формула верна при $S' > S > S''$. При $\pi > \pi_n$ $\pi = f(\pi_e)$, здесь π_e — внешнее давление.

Приведенные в табл. 2-9 данные получены из зависимостей $\pi-S$ [23], подобных представленной на рис. 2-20, для спиртов, кислот и алкоксиспиртов при постоянной температуре. В качестве примера приведена также зависимость характеристик монослоев от температуры для гексадецилового спирта. Из данных таблицы видно, что значения S' для гомологического ряда практически постоянны (наблюдается незначительное повышение с температурой), а S'' практически постоянно у всех приведенных соединений, так как известно, что S_m спиртов и кислот определяется поперечным сечением алкильной цепи. Регулярные изменения с температурой наблюдаются в гомологическом ряду в значениях π_0 . Это связано с изменениями величины $\Delta\pi/\Delta S$, так как изменение угла наклона при постоянном значении S_m ведет к изменению отрезка, отсекаемого на оси ординат.

Чем длиннее алифатическая цепь соединения, тем больше угол наклона участка b , т. е. больше $\Delta\pi/\Delta S$. Объясняется это большей когезией молекул в островках, что делает их более «жесткими». С повышением температуры понижается $\frac{\Delta\pi}{\Delta S}$, при этом

ТАБЛИЦА 2-9. Характеристики монослоев твердых ПАВ на твердо-прерывном участке изотермы (участок *b* изотермы, рис. 2-20) [23]

Вещество	t , °C	π_0	π_n	S'	$S'' (S_m)$	$\left \frac{\Delta\pi}{\Delta S} \right $
Спирты:						
тетрадециловый C_{14}	20,89	110	7,1	21,6	20,2	5,1
гексадециловый C_{16}	17,2	182	10,0	20,9	19,7	8,7
	21,02	165	10,0	21,3	20,0	7,7
	25,2	155	10,0	21,6	20,2	7,2
	29,0	136	10,1	21,8	20,2	6,3
	32,7	124	10,1	22,2	20,4	5,6
октадециловый C_{18}	21,0	140	10,3	21,1	19,5	6,8
доказиловый C_{20}	21,3	192	17,8	21,2	19,2	9,1
додоказиловый C_{22}	21,2	206	21,0	21,1	19,0	9,7
Алкоксиспирты:						
$C_{18}H_{37}OCH_2CH_2OH$	21,6	140	25,4	23,7	19,4	5,9
$C_{20}H_{41}OCH_2CH_2OH$	18,8	154	29,0	22,8	18,5	6,7
$C_{22}H_{45}OCH_2CH_2OH$	21,3	166	30,0	23,2	19,0	7,1
$C_{22}H_{45}(OC_2H_5)_2OH$	20,0	146	23,0	26,2	22,1	5,6
Кислоты:						
пальмитиновая C_{16}	25,0	125	24,0	25,0	20,2	5,0
маргариновая C_{17}	25,0	140	24,0	20,6	20,4	5,7
стеариновая C_{18}	25,0	149	25,0	24,0	20,0	6,2
нонадекановая C_{19}	25,0	152	24,0	23,0	20,1	6,4
арахидиновая C_{20}	25,0	146	26,8	23,	19,2	6,2

монослой становится более «рыхлым» и легче растекается, а островки легче сжимаются в гомогенный слой. Отношение $\Delta\pi/\Delta S$ характеризует «упругость» твердо-гетерогенного монослоя.

Влияние строения молекул ПАВ и природы подложки на свойства монослоев

Выше было показано, что давление пропорционально поперечному сечению молекулы. Длина углеводородной цепи неодинаково влияет на свойства жидких и твердых монослоев. Так, в случае жидких монослоев, как видно из данных рис. 2-18 [28, 29], она практически не влияет на поверхностное давление (пока ПАВ не начнет растворяться в воде или кристаллизоваться). В случае же твердых ПАВ при увеличении длины алифатической цепи изотерма $\pi-S$ сдвигается к оси ординат, приближаясь к теоретической прямой 1 (см. рис. 2-9), при уменьшении — приближается к кривой для жидких ПАВ (изотерма *b* на рис. 2-9). Таким образом, длина углеводородной цепи влияет на свойства монослоев твердых веществ, изменяя растворимость ПАВ и агрегатное состояние поверхностного слоя, обуславливающее растекаемость ПАВ по поверхности.

Аналогичное влияние оказывает изменение температуры:

На рис. 2-22 приведены изотермы давления стеариновой кислоты, стеарилового спирта и стеариламина, которые практически совпадают. Изотермы же миристиновой кислоты и миристиламина резко отличаются вследствие хорошей растворимости миристиламина в воде. Из сравнения пленок этих веществ следует, что прямое влияние полярной группы отсутствует; влияние оказывается лишь на растворимость и агрегатное состояние пленки, определяющей поверхностное натяжение и давление.

Влияние подложки * на свойства монослоев можно проиллюстрировать рис. 2-14, на котором приведены изотермы $\pi-S$ диолеата пентаэритрита на воде, 19 и 27% растворах NaCl. Из представленных данных видно, что с повышением концентрации соли в подложке изотермы сдвигаются вправо, т. е. в сторону больших давлений, при данной концентрации ПАВ в монослое. Объяснить это можно следующим образом. В соответствии с уравнением (2-9) $\pi = \sigma_0 - \sigma$. С увеличением содержания соли σ_0 возрастает, а следовательно, повышается π и изотерма сдвигается вправо. При этом σ на определенном участке не зависит от подложки (см. рис. 2-16).

Если соли щелочных металлов воздействуют на π , изменяя лишь поверхностное натяжение подложки, и изотермы на воде и солевых растворах (NaCl, Na₂SO₄ и т. д.) можно полностью совместить, то в случае катионов, образующих нерастворимые соли с карбоновыми кислотами (например, серебряные соли), изотерма сдвигается к оси ординат и изменяет свой вид, приближаясь к прямой 1 на рис. 2-9.

Интересно рассмотреть влияние pH на состояние монослоя. Типичная картина изменения изотермы в зависимости от pH представлена на рис. 2-23, взятом из работы Годдарда и Аскили [31]. В кислой области влияния pH не наблюдается, при переходе в щелочную область (pH = 9 + 11) поверхностная актив-

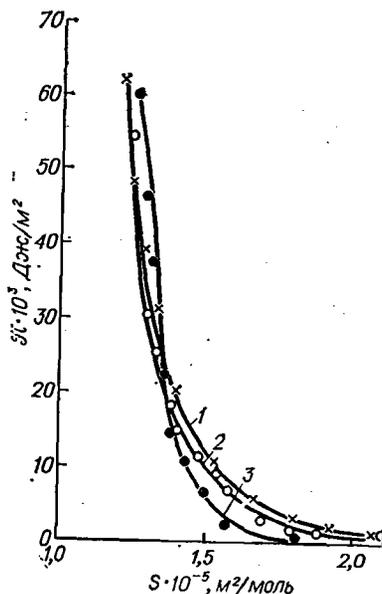


Рис. 2-22. Изотермы $\pi-S$ монослоев: 1 — стеариламин (pH = 11,5); 2 — стеариновая кислота (pH = 6); 3 — стеариловый спирт.

* Под подложкой понимается все, что лежит под монослоем. Однако, так как практически исследованы лишь монослои на воде и водных растворах, то здесь и далее подложкой будут называться водные растворы солей, кислот и щелочей.

ность на газообразном участке монослоя возрастает, а участок твердой пленки сдвигается к оси ординат, при этом $S < S_m$. Эти факты можно объяснить тем, что с повышением рН стеариновая кислота растворяется в воде. В результате происходит значительное поджатие монослоя на щелочной подложке и молекулы образовавшихся мыл интенсивно переходят в водную фазу, следствием чего и является сдвиг изотермы к оси ординат. С уменьшением растворимости получаемой соли влияние рН подложки ослабевает. Это видно из данных рис. 2-24, на котором приведены изотермы стеариновой, бегеновой и лигноцериновой кислот. На пленки бегеновой и лигноцериновой кислот повышение рН не влияет.

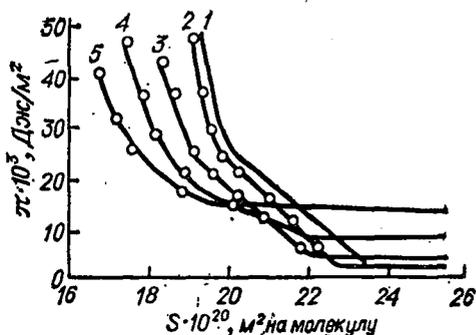


Рис. 2-23. Изотермы π - S монослоев стеариновой кислоты при различных рН [31]:
1 - 3+8,5; 2 - 9,1; 3 - 10,4; 4 - 10,6; 5 - 11,1.

бегеновой и лигноцериновой кислот. На пленки бегеновой и лигноцериновой кислот повышение рН не влияет.

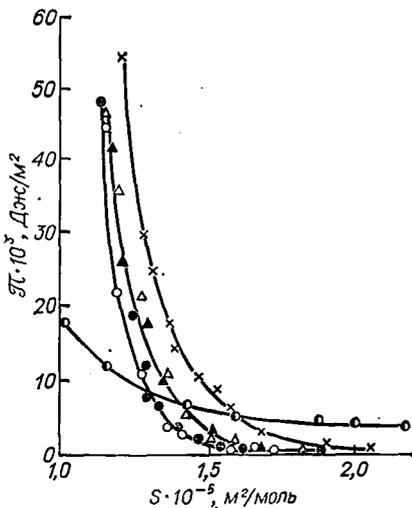


Рис. 2-24. Изотермы π - S монослоев стеариновой (X - рН = 6, O - рН = 12,5), бегеновой (Δ - рН = 6, \blacktriangle - рН = 12,8) и лигноцериновой (O - рН = 6, \bullet - рН = 12,5) кислот.

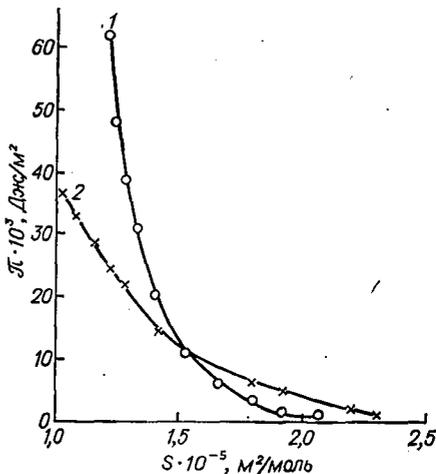


Рис. 2-25. Изотермы π - S монослоя октадециламина при 20 °C:
1 - рН = 11,5; 2 - рН = 6.

Аналогичное влияние рН наблюдается при исследовании монослоев аминов на кислой подложке (рис. 2-25). Если же ПАВ, образуемое при нейтрализации, очень хорошо растворимо в воде,

то на газообразном участке монослоя давление можно не обнаружить и изменение рН, обуславливающее растворимость, приводит к смещению изотермы к оси ординат.

Очевидно, что влияние рН определяется изменением растворимости молекул монослоя в подложке. Подтверждением этому является сдвиг изотерм к оси ординат до $S < S_m$.

Обобщая результаты этого раздела, можно заключить, что монослои «нерастворимых» ПАВ достаточно длительное время находятся на поверхности без обмена с объемом, хотя растворимость их в водной фазе значительна, тем более, что подложка в ряде случаев имеет весьма большой объем. Следовательно, нерастворимые ПАВ отличаются от растворимых тем, что они не находятся в равновесии с объемом, а образуют на поверхности собственную термодинамически неустойчивую фазу. Эта фаза обладает кинетической устойчивостью благодаря высокому энергетическому барьеру (более 40 кДж/моль), создаваемому когезией алифатических радикалов в мономолекулярном слое, и малой скорости растворения в соответствии с общим уравнением массопереноса

$$\frac{dx}{dt} = Ze^{-\frac{\Delta E}{RT}} (C^* - C)$$

где dx/dt — скорость массопереноса из монослоя в объеме фазы; ΔE — энергетический барьер; C^* — равновесная концентрация в объеме фазы; C — концентрация в данный момент t ; Z — постоянная.

Для нерастворимых ПАВ C^* и C низки, а ΔE велико.

Ниже приведены возможные агрегатные состояния монослоев и описывающие их уравнения [23].

Агрегатное состояние монослоя	Уравнение состояния	Название монослоя
Каждая молекула ПАВ существует на поверхности независимо от остальных — адсорбционный слой	$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C}$ $\pi S = RT; \sigma = \sigma_0 + RT\Gamma_m \ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_m}\right)$ $\Gamma = \frac{\Gamma_m C}{C + \alpha}$ $\sigma = \sigma_0 - RT\Gamma_m \ln \left(1 + \frac{C}{\alpha}\right)$	Газообразный
Островки жидкого ПАВ на поверхности	$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{S_n} \ln \frac{S_m}{S}$	Жидко-прерывный
Сплошная фаза жидкого ПАВ на поверхности	$\pi = \pi_p \left(\frac{2S_m}{S} - 1\right)$	Жидко-растянутый
Твердые островки на поверхности	$\pi(S) = \text{const}$	Твердо-прерывный

Агрегатное состояние монослоя	Уравнение состояния	Название монослоя
Твердые островки соединились, но имеют место пустоты	$\pi = \pi_0 - (\pi_0 - \pi_n) \frac{S}{S_m}$	Твердый гетерогенный
Твердые островки плавают в жидком монослое	$\pi(S) = \text{const}$	Жидко-твердый
Твердый гомогенный монослой	$\pi \approx \pi_e$	Твердый гомогенный (конденсированный)

Из представленных данных видно, что адсорбционный монослой не имеет различных состояний в зависимости от концентрации и агрегатного состояния ПАВ при данной температуре. Адсорбционный монослой один и имеет свойства газообразного при всех поверхностных концентрациях. В неравновесном же состоянии, когда монослой образует собственную фазу, возможно несколько различных состояний, описываемых разными уравнениями. Эта поверхностная фаза отвечает правилу фаз Гиббса. Так, при переходе от жидкого к твердому состоянию (случай жидко-твердого монослоя) при постоянной температуре, согласно правилу фаз $C = K - \Phi + 1$, имеет $\Phi = 2$, так как число степеней свободы $C = 0$ (π не изменяется), а число компонентов $K = 1$. При изменении температуры $C = 1$ и π изменяется, как это видно из рис. 2-9 и 2-12. И в других случаях нерастворимые монослои описываются правилом фаз без учета водной фазы.

АДСОРБЦИЯ ПАВ

Уравнения адсорбции

Первой кардинальной работой по адсорбции была термодинамическая теория Гиббса, который рассматривал межфазную поверхность как геометрическую плоскость и формально связал изменение состава поверхностного слоя и объема с изменением поверхностного натяжения:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + \Gamma_3 d\mu_3 + \dots \quad (2-14)$$

Подробный анализ уравнения Гиббса можно найти в монографиях [12, 13, 15].

Для расчетов используют упрощенное уравнение, которое получают, предполагая адсорбцию одного вещества при низкой концентрации и выражая его химический потенциал в объеме $\mu_{об}$ через $\mu_{об}^0 + RT \ln C$

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C} = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad (2-15)$$

где $\mu_{об}^0$ — стандартный потенциал.

Обычно этим зависимостям придается смысл, не заложенный в самих уравнениях.

В подавляющем большинстве случаев ПАВ является менее полярным веществом, чем компоненты объемной фазы, или имеет малополярный радикал. Адсорбируясь, ПАВ замещает полярную поверхность менее полярным слоем, уравнивая разности полярностей фаз в соответствии с так называемым правилом уравнивания полярностей [1].

Второе кардинальное уравнение, связывающее адсорбцию с концентрацией ПАВ, — уравнение Лэнгмюра, выведенное на основе молекулярно-кинетических соображений

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m C}{C + \alpha} \quad (2-16)$$

где α — постоянная.

Уравнение (2-16) верно в широких концентрационных пределах.

Третьим распространенным уравнением является эмпирическое уравнение Шишковского, связывающее поверхностное натяжение раствора с объемной концентрацией ПАВ

$$\sigma = \sigma_0 - A \ln \left(\frac{C}{B} + 1 \right)$$

где A и B — постоянные.

Первоначально оно было получено обобщением экспериментальных данных, но затем Лэнгмюр показал, что при совмещении уравнений (2-15) и (2-16) может быть получено уравнение Шишковского в виде:

$$\sigma = \sigma_0 - RT\Gamma_m \ln \left(\frac{C}{\alpha} + 1 \right) \quad (2-17)$$

Уравнение (2-17) верно в широких концентрационных пределах.

Уравнение Фрумкина связывает σ и Γ :

$$\sigma = \sigma_0 + RT\Gamma_m \ln [1 - (\Gamma/\Gamma_m)]$$

Этими уравнениями охвачены все возможные варианты, однако с их помощью можно только обработать экспериментальные данные, т. е., имея зависимость σ от C , построить зависимость Γ от C , но нет возможности, зная строение молекул ПАВ, рассчитать поверхностные свойства. Объясняется это тем, что уравнения (2-16) и (2-17) включают экспериментальные коэффициенты, а уравнение (2-15) имеет сразу три переменных — σ , Γ и C .

Соотношения между этими тремя величинами можно выразить схемой, в которой уравнение Гиббса связывает все величины:



Из уравнения Гиббса и любого частного уравнения можно получить два остальных частных уравнения. Это показано еще Ленгмюром и Фрумкиным.

Важной характеристикой является работа адсорбции W , т. е. выигрыш энергии от перехода молекулы из объема фазы на поверхность. Ленгмюром получено выражение для работы адсорбции в следующей форме:

$$W = RT \ln \frac{\Gamma}{\delta C} \quad (2-18)$$

Однако при расчете по этой формуле W понижается при увеличении концентрации ПАВ и вследствие этого приходится экстраполировать значения W к нулевой концентрации, т. е. к идеальному раствору. Формулу (2-18) можно получить из следующих элементарных термодинамических положений. Химические потенциалы ПАВ в объеме ($\mu_{об}$) и на поверхности ($\mu_{п}$) записываются [9]:

$$\mu_{об} = \mu_{об}^{\circ} + RT \ln C; \quad \mu_{п} = \mu_{п}^{\circ} + RT \ln C_{п} + \frac{\Delta\sigma}{\Gamma_m}$$

Член $\Delta\sigma/\Gamma_m$ выражает выигрыш энергии от изменения поверхностного натяжения при адсорбции. Приравняв $\mu_{п}$ и $\mu_{об}$, имеем:

$$W = RT \ln \frac{C_{п}}{C} + \frac{\Delta\sigma}{\Gamma_m} = RT \ln \frac{\Gamma}{\delta C} + \frac{\Delta\sigma}{\Gamma_m} \quad (2-19)$$

При $C \rightarrow 0$, $\Delta\sigma \rightarrow 0$ получается формула (2-18).

Сопоставление значений W , рассчитанных по формулам (2-18) и (2-19), показывает (табл. 2-10), что W , вычисленные с учетом члена $\Delta\sigma/\Gamma_m$, постоянны на участке изотермы вплоть до достижения предельной адсорбции.

Уравнение (2-19), как и уравнение Гиббса, содержит сразу три переменных и поэтому не имеет предсказательной силы.

Чтобы теоретически рассчитать изотермы поверхностного натяжения или адсорбции, необходимо иметь уравнения, которые

ТАБЛИЦА 2-10. Работа адсорбции в зависимости от концентрации ПАВ в водной фазе (система вода—предельный углеводород) [9]

ПАВ	С, моль/л	W кДж/моль	W + Δσ/Γ _м , кДж/моль	ПАВ	С, моль/л	W кДж/моль	W + Δσ/Γ _м , кДж/моль
Масляная кислота	C → 0	11,9	—	Лаурат натрия Додецил- сульфат натрия	1,00 · 10 ⁻³	18,7	20,0
	1,0 · 10 ⁻²	11,3	12,0		1,25 · 10 ⁻³	18,4	20,1
	1,5 · 10 ⁻²	11,0	11,9		C → 0	24,7	—
	2,0 · 10 ⁻²	10,7	11,8		1,0 · 10 ⁻⁴	24,3	25,0
	2,5 · 10 ⁻²	10,4	11,7		1,5 · 10 ⁻⁴	23,9	24,7
Бутиловый спирт	C → 0	11,9	—	Октадецил- сульфат натрия	2,0 · 10 ⁻⁴	23,8	24,8
	2,0 · 10 ⁻²	10,8	12,1		3,0 · 10 ⁻⁴	23,4	24,8
	3,0 · 10 ⁻²	10,2	12,0		C → 0	35,6	—
	4,0 · 10 ⁻²	10,0	12,0		2,0 · 10 ⁻⁶	34,8	35,4
	6,0 · 10 ⁻²	9,4	12,0		4,0 · 10 ⁻⁶	34,6	35,5
Лаурат натрия	C → 0	20,1	—	6,0 · 10 ⁻⁶	34,2	35,9	
	0,50 · 10 ⁻³	19,4	20,2	8,0 · 10 ⁻⁶	33,8	35,4	
	0,75 · 10 ⁻³	19,2	20,0				

связывают лишь две переменные, и коэффициенты, поддающиеся расчету.

Если из уравнения (2-19) определить Γ и подставить это выражение в уравнение (2-15), то получим:

$$\exp\left(\frac{W - \sigma_0/\Gamma_m + \sigma/\Gamma_m}{RT}\right) d\sigma = -\delta RT dC$$

После интегрирования и определения константы интегрирования при условии $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = 0$ при $C = 0$ имеем:

$$\sigma = \sigma_0 + RT\Gamma_m \ln \left[1 - \frac{C\delta}{\Gamma_m} \exp\left(\frac{W}{RT}\right) \right] \quad (2-20)$$

Уравнение (2-20) отличается от уравнения Шишковского отсутствием экспериментальных коэффициентов и знаками. Ниже будут приведены методы расчета и обоснования работы адсорбции и толщины поверхностного слоя; величину Γ_m легко найти из модели молекулы, вычерченной или построенной.

Дифференцируя уравнение (2-20) по C и подставляя $d\sigma/dC$ в выражение (2-15), получаем уравнение Лэнгмюра, в котором $\alpha = \frac{\Gamma_m}{\delta} \exp\left(-\frac{W}{RT}\right)$:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m C}{C + \frac{\Gamma_m}{\delta} \exp\left(-\frac{W}{RT}\right)} \quad (2-21)$$

Уравнение (2-20) можно записать в виде:

$$\sigma = \sigma_0 + RT\Gamma_m \ln \left(1 - \frac{C}{\alpha} \right) \quad (2-20a)$$

Уравнение (2-20) описывает только начальный участок изотермы, так как базируется на уравнении (2-19), верном до концентрации, при которой достигается Γ_m . Уравнение же

Шишковского выполняется в широких концентрационных пределах. Действительно, подставив $\alpha = \frac{\Gamma_m}{\delta} \exp\left(-\frac{W}{RT}\right)$ в уравнение Шишковского, получаем:

$$\sigma = \sigma_0 - RT\Gamma_m \ln \left[1 + \frac{C\delta}{\Gamma_m} \exp\left(\frac{W}{RT}\right) \right] \quad (2-22)$$

Уравнение (2-22) описывает всю изотерму поверхностного натяжения.

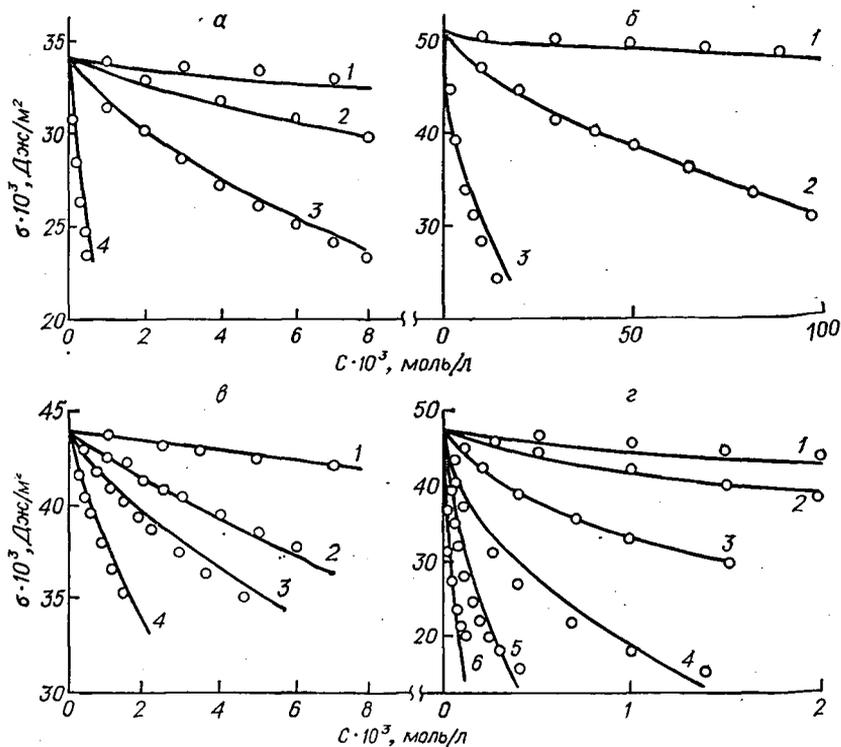


Рис. 2-26. Изотермы поверхностного натяжения, полученные экспериментально (сплошные линии) и рассчитанные по уравнению (2-22) (точки).

а — Карбоновые кислоты в системе бензол—вода при 35 °С: 1 — масляная; 2 — валериановая; 3 — капроновая; 4 — каприловая.

б — Спирты в системе вода—гексан при 20 °С: 1 — этанол; 2 — бутанол; 3 — гексанол.

в — Натриевые соли карбоновых кислот в системе вода—парафиновое масло при 20 °С: 1 — лаурат; 2 — мирилат; 3 — пальмитат; 4 — стеарат.

г — Алкилсульфаты натрия в системе вода—гектан при 50 °С: 1 — октил; 2 — децил; 3 — додецил; 4 — тетрадецил; 5 — гексадецил; 6 — октадецил.

Проанализируем причины различий уравнений (2-20) и (2-22), отличающихся лишь знаками. Если уравнение (2-17) представить следующим образом

$$\sigma = \sigma_0 + RT\Gamma_m \lg \left(\frac{1}{1 + \frac{C}{\alpha}} + 1 - 1 \right) = \sigma_0 + RT\Gamma_m \lg \left(1 - \frac{C}{C + \alpha} \right) \quad (2-17a)$$

то видим, что уравнение (2-17а) превращается в (2-20а) при $C \ll \alpha$, т. е. при низких концентрациях.

Таким образом, по уравнениям (2-21) и (2-22), не проводя экспериментальных исследований, можно рассчитать изотермы поверхностного натяжения, адсорбции и поверхностную активность ПАВ. Примеры расчетов приведены на рис. 2-26 и в табл. 2-11 в сопоставлении с экспериментальными данными [32].

ТАБЛИЦА 2-11. Экспериментальные и рассчитанные по уравнению (2-21) значения Γ валериановой и каприловой кислот в системе бензол—вода

Вещество	С, моль/л	$\Gamma \cdot 10^{-6}$, моль/м ²		Вещество	С, моль/л	$\Gamma \cdot 10^{-6}$, моль/м ²	
		экспериментальное	рассчитанное			экспериментальное	рассчитанное
Валериановая кислота	$0,3 \cdot 10^{-2}$	0,55	0,64	Каприловая кислота	$0,1 \cdot 10^{-3}$	1,3	1,1
	$0,6 \cdot 10^{-2}$	0,94	1,1		$0,15 \cdot 10^{-3}$	1,5	1,4
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1,4	1,5		$0,20 \cdot 10^{-3}$	1,7	1,7
	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,7	1,8		$0,25 \cdot 10^{-3}$	2,0	1,9
	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,8	1,9		$0,30 \cdot 10^{-3}$	2,2	2,1
	$2,2 \cdot 10^{-2}$	2,1	2,3				

В вопросе определения поверхностной концентрации имеется несколько моментов, которые следует обсудить.

Еще Гугенгейм и Адам [15] показали, что Γ в уравнении Гиббса преобразуется в величину, соответствующую числу молекул на единице поверхности.

В полном виде для двухкомпонентной системы ПАВ — растворитель уравнение Гиббса записывается [15]:

$$-\frac{d\sigma}{d\mu_{\text{ПАВ}}} = -\frac{d\sigma}{RTd \ln a_{\text{ПАВ}}} = \Gamma_{\text{ПАВ}} - \Gamma_{\text{р-ля}} \frac{n_{\text{об. ПАВ}}}{n_{\text{об. р-ля}}}$$

где $\mu_{\text{ПАВ}}$ — химический потенциал ПАВ; $a_{\text{ПАВ}}$ — активность ПАВ; $\Gamma_{\text{ПАВ}}$ и $\Gamma_{\text{р-ля}}$ — поверхностная концентрация ПАВ и растворителя; $n_{\text{об. ПАВ}}$ и $n_{\text{об. р-ля}}$ — число молекул ПАВ и растворителя в объеме.

При низких концентрациях ПАВ в объеме (когда $n_{\text{об. р-ля}} \gg \gg n_{\text{об. ПАВ}}$ — для ПАВ это всегда верно) $\frac{n_{\text{об. ПАВ}}}{n_{\text{об. р-ля}}} = N_{\text{ПАВ}}$ — мольной доле ПАВ в объеме фазы. Значение $\Gamma_{\text{р-ля}}$ с увеличением поверхностной концентрации ПАВ может только понижаться, но никогда не увеличиваться. Также очевидно, что при адсорбции ПАВ на границе раздела фаз $\Gamma_{\text{р-ля}}$ и $\Gamma_{\text{ПАВ}}$ в худшем случае одного порядка. Тогда произведение $\Gamma_{\text{р-ля}}$ на малую величину

$N_{\text{ПАВ}}$ много меньше $\Gamma_{\text{ПАВ}}$, и приведенное выше уравнение приобретает вид:

$$\Gamma_{\text{ПАВ}} = - \frac{d\sigma}{RT d \ln a_{\text{ПАВ}}} = - \frac{a_{\text{ПАВ}}}{RT} \frac{d\sigma}{da_{\text{ПАВ}}}$$

В данном случае в формулу входит активность, однако при замене ее на концентрацию получаются правильные результаты. Объясняется это тем, что активность в уравнении Гиббса стоит в числителе и знаменателе и при постоянстве коэффициента активности он может быть вынесен из-под дифференциала и сокращен. По этой же причине практически не играет роли способ выражения концентрации. Для ПАВ, объемная концентрация которых всегда низка, условие постоянства γ выполняется. Коэффициент активности γ , учитывающий межмолекулярное взаимодействие в растворе, становится непостоянным, если молекулы ПАВ реагируют не только с молекулами растворителя, но и друг с другом. В случае коллоидных ПАВ это наступает при критической концентрации мицеллообразования. Следовательно, до этой концентрации уравнение Гиббса может употребляться в форме (2-15).

Из приведенного материала ясно, что уравнение (2-15) не предполагает ограничений концентрации ПАВ на поверхности. Единственным ограничением является только низкая концентрация ПАВ в объеме фазы.

Подтверждением того, что расчетная форма уравнения Гиббса (2-15) применима вплоть до ККМ, является его вывод из уравнения Шишковского и Лэнгмюра [33]. Дифференцируя уравнение Шишковского (2-17) по концентрации, получаем:

$$\frac{d\sigma}{dC} = - \frac{\Gamma_m RT}{\alpha} \frac{1}{1 + C/\alpha} = - \frac{\Gamma_m RT}{\alpha + C}$$

Подставив выражение для $\alpha + C$ в уравнение Лэнгмюра, получим уравнение (2-15). В уравнении Лэнгмюра Γ — поверхностная концентрация. Разумеется, что при этом выводе в уравнении Гиббса также получается поверхностная концентрация.

Мак-Беном экспериментально показано, что поверхностная концентрация ПАВ равна значению Γ , рассчитанному по уравнению (2-15). В последнее время с помощью изотопных методов показано [34] вполне удовлетворительное совпадение рассчитанных по уравнению (2-15) и экспериментальных значений Γ .

Мнение о применимости уравнения Гиббса лишь при очень низких концентрациях на поверхности раздела фаз основывалось на следующем методе расчета изотерм поверхностного натяжения и адсорбции, который можно найти в любом практикуме коллоидной химии. К кривой зависимости $\sigma - C$ (рис. 2-27) проводят касательные, тангенс угла наклона которых равен $d\sigma/dC$, а концентрация в точке касания — C . Подставляя эти значения в уравнение (2-15), получают Γ . При этом разумные значения Γ

получают лишь на начальном участке изотермы поверхностного натяжения.

Изотерма поверхностного натяжения в полулогарифмических координатах (см. рис. 2-27) состоит из трех участков. Начальный криволинейный участок (до концентрации C_m) описывается уравнением (2-15) при возрастающем значении Γ . После достижения предельной адсорбции на поверхности раздела фаз (при концентрации в объеме фазы C_m) зависимость становится прямолинейной (наклонный участок) и сохраняется до предела растворимости (для коллоидных ПАВ — это ККМ).

Из рис. 2-27 видно, что изменяющиеся значения Γ можно получить только до точки C_m , при которой понижение поверхностного натяжения невелико. Выше C_m получают предельные значения адсорбции. На изотерме $\sigma-C$ не видно точки достижения предельной адсорбции и поэтому расчет при концентрациях выше C_m часто дает разброс данных, так как для зависимости, состоящей из трех участков, необходимо иметь достаточное число точек, а это не всегда соблюдается. Расчет по изотерме $\sigma-\lg C$ дает значения Γ от 0 до Γ_m . При правильных значениях поверхностного натяжения и достаточном числе точек расчет совпадает в обеих системах координат.

Наиболее упорные попытки ввести «поправки» в уравнение Гиббса связаны с его применением к адсорбции поверхностно-активных электролитов. Такие соединения, как алкилсульфаты или алкилсульфонаты щелочных металлов или соли карбоновых кислот, диссоциируют в воде на поверхностно-активный ион с алкильным радикалом и поверхностно-инактивный ион металла. Ряд авторов произвольно предполагают, что оба иона действуют в равной степени, тогда

$$-d\sigma = 2RT\Gamma d \ln C$$

т. е. в уравнение Гиббса вводится множитель, равный числу ионов. Такой прием является формальным, не отражает действительной сущности явления и противоречит фактам. Естественно, что какое-то количество ионов металла проникает в адсорбционный слой, но они не влияют на поверхностное натяжение в той же степени, что и поверхностно-активные ионы.

В соответствии с множителем 2 поверхностная активность одновалентных ионных ПАВ должна повышаться вдвое, по

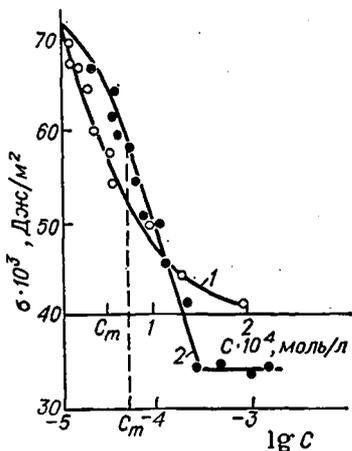


Рис. 2-27. Изотерма поверхностного натяжения в координатах $\sigma-C$ (1) и $\sigma - \lg C$ (2).

сравнению с соответствующими неионогенными ПАВ. Однако это не наблюдается — растворимые в воде кислоты более поверхностно-активны, чем их соли.

Если принять, что оба иона одинаково понижают поверхностное натяжение, то раствор NaCl или любой другой неорганической соли должен был бы вызывать понижение поверхностного натяжения, однако наблюдается обратный эффект — поверхностное натяжение в присутствии таких солей повышается. Следовательно, введение множителя в уравнение Гиббса в случае адсорбции диссоциирующих солей нельзя считать правомочным.

В работах Фрумкина показано, что уравнение Гиббса в его полной форме является общим и достаточным для описания всех явлений на поверхности раздела фаз, в том числе связанных с избирательной адсорбцией ионов. Это подтверждается результатами исследований, проведенных различными методами.

Салли с сотрудниками [35], применив метод радиоактивных индикаторов, получили для поверхностного избытка диоктилсульфосукцината натрия на границе раствор — воздух, в отсутствие неорганической соли, величину, в 2 раза превосходящую результат, рассчитанный по уравнению Гиббса с коэффициентом 2.

Дэвис [36], исследуя скорость диффузии цетилтриметиламмоний бромида из адсорбционного слоя, пришел к заключению, что для таких полностью диссоциированных монослоев уравнение Гиббса следует применять в обычной форме, без множителя. При этом он представил адсорбционный слой в виде двойного электрического слоя, в котором поверхностно-активный ион расположен на поверхности раздела, а противоионы — в водной фазе. Как отмечает Хатчинсон [37], модель слоя Дэвиса в большей степени отвечает экспериментальным данным, чем представление о смешанном слое, содержащем анионы и катионы.

Уравнение адсорбции Гиббса приложимо к границе раздела любых двух фаз. Условия его применения к системе вода—масло рассмотрены Гугенгеймом [15], Ребиндером [38], Хатчинсоном и Рендалом [39]. Применимость уравнения Гиббса к этим системам также проверена различными методами: эмульсионным [40], по скорости десорбции [36], путем измерения поверхностного потенциала [41]. Во всех случаях получено хорошее совпадение опытных и расчетных данных.

Возможность вычисления Γ в трехкомпонентной системе вода—масло—ПАВ требует допущения, что разделяющая поверхность занимает положение, соответствующее нулевой концентрации как воды, так и масла. Такое допущение совпадает с представлениями о мономолекулярности слоя на межфазной границе, об абсолютной взаимной нерастворимости фаз и о возможности пренебречь концентрацией ПАВ в одной из фаз [37].

Ребиндером [38] на примере адсорбции масляной кислоты в системе вода—гексан показано, что уравнение Гиббса можно применять и в случае распределения ПАВ между фазами, причем

возможен расчет адсорбции по любой из фаз. Выразив уравнение Гиббса в форме

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$$

и обозначив $\Delta\sigma/\Delta C$ через G , Ребиндер показал [42], что произведения GC для каждой из фаз при равновесном распределении ПАВ между ними равны:

$$G_1 C_1 = G_2 C_2 = \dots$$

Подстановка любого из этих произведений в уравнение Гиббса дает один и тот же результат расчета адсорбции.

Этот вывод позволяет оценить поверхностную активность ПАВ по отношению к каждой из сосуществующих фаз.

Правило Траубе

ПАВ представляют собой многоатомные органические молекулы, поэтому уже перед первыми исследователями встал вопрос о взаимосвязи между строением молекул и их поверхностно-активными свойствами. Первой и используемой до сих пор зависимостью является правило Траубе, согласно которому с увеличением числа атомов углерода в алкильной цепи поверхностная активность возрастает в 3,2 раза на каждую группу $=CH_2$.

Причины, обуславливающие такое поведение ПАВ, выявлены Лэнгмюром, показавшим, что поверхностная активность определяется работой адсорбции, т. е. выигрышем энергии от перевода молекулы ПАВ из объема фазы на поверхность, который на одну метиленовую группу составляет 2,93 кДж/моль. Отсюда ряд исследователей делают вывод, что каждая группа $=CH_2$ расположена по отношению к поверхности так же, как любая другая группа в цепи, а это может быть лишь при горизонтальном расположении. Кроме того, некоторые авторы утверждают, что все группы $=CH_2$, занимая по отношению к поверхности одинаковое положение, взаимодействуют с ней с равной энергией (~ 3 кДж/моль). При этом указывается, что правило Траубе выполняется только при низких концентрациях. Эти утверждения подвергались критике. Так, Батлер [43], Кассель и Формштехер [44] указывали, что работа адсорбции определяется разностью энергий метиленовой группы в воде и газовой фазе. По мнению Касселя и Формштехера, это отвечает вертикальной ориентации углеводородных цепей по отношению к жидкой поверхности. Однако эти авторы не привели веских экспериментальных доказательств, и поэтому точка зрения о горизонтальной ориентации молекул ПАВ в связи с объяснением правила Траубе господствует как в учебной, так и в научной литературе.

Проанализируем правильность этих утверждений, сопоставив их с экспериментальными данными, и дадим объяснения фактам, связанным с правилом Траубе.

ТАБЛИЦА 2-12. Коэффициент β изокапиллярных растворов карбоновых кислот и их солей в системах жидкость—жидкость

ПАВ	$\Delta\sigma_1^* = 3,0 \cdot 10^{-3}$, Дж/м ²		$\Delta\sigma_2 = 7,0 \cdot 10^{-3}$, Дж/м ²		$\Delta\sigma_3 = 13,0 \cdot 10^{-3}$, Дж/м ²	
	$C \cdot 10^2$, моль/л	β	$C \cdot 10^2$, моль/л	β	$C \cdot 10^2$, моль/л	β

Вода — алифатический углеводород; $\sigma_0 = 51 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²

Кислоты (в водной фазе):

пропионовая	2,4		7,5		24,5	
		4,0		3,9		3,8
масляная	0,6		2,1		6,4	
		4,6		4,2		4,1
валериановая	0,12		0,5		1,55	
		4,0		4,2		4,2
капроновая	0,03		0,1		0,37	
		4,2		4,1		4,1
энантовая	0,008		0,03		0,09	
		4,0		4,0		4,5
каприловая	0,002		0,0075		0,025	

Вода—толуол; $\sigma_0 = 35 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²

Кислоты (в водной фазе):

масляная	2,3		5,2		10,4	
		3,7		3,5		3,7
валериановая	0,62		1,8		3,3	
		3,6		3,6		3,7
капроновая	0,17		0,5		0,92	
		3,8		3,8		3,8
энантовая	0,045		0,13		0,2	
		3,7		3,8		4,0
каприловая	0,012		0,03		0,05	

Вода—парафиновое масло; $\sigma_0 = 44 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²

Соли (в водной фазе):

бутират натрия	440					
		1,23				
капронат натрия	290					
		1,85				
каприлат натрия	85		182		440	
		1,45		1,4		1,45
капринат натрия	40		94		210	
		1,59		1,77		1,85
лаурат натрия	16,2		30		62	
		2,26		2,2		2,02
мирилат натрия	3,2		6,2		15	
		1,35		1,28		1,29
пальмитат натрия	1,75		3,8		9,1	
		1,73		1,79		1,69
стеарат натрия	0,59		1,2		3,2	

* Для солей $\Delta\sigma_1 = 4,0 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

При сравнении данных многих исследователей, в том числе и Траубе, полученных по изокапиллярным растворам, видно, что правило Траубе для растворимых ПАВ выполняется, начиная от концентраций, при которых наступает понижение поверхностного натяжения, до предельных адсорбционных слоев, т. е. до $\Gamma/\Gamma_m \rightarrow 1$ (табл. 2-12, 2-13).

ТАБЛИЦА 2-13. Коэффициент β изокапиллярных растворов спиртов в системе вода—октан ($\sigma_0 = 51 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²; $\Delta\sigma = 6 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²)

Спирт (в органической фазе)	C, 10 ² , моль/л	β
Гептанол	0,64	1,01
Октанол	0,64	1,03
Нонанол	0,62	1,01
Деканол	0,61	1,02
Ундеканол	0,60	0,92
Додеканол	0,65	

На рис. 2-28 приведены изотерма пальмитата натрия, растворенного в воде, в координатах $\Delta\sigma$ — Γ/Γ_m , и изотерма пленки нерастворимой пальмитиновой кислоты в координатах π — Γ/Γ_m . Из представленных данных видно, что поверхностное натяжение понижается на $1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² при $\Gamma/\Gamma_m \approx 0,1$ для пальмитата натрия и при $\Gamma/\Gamma_m \approx 0,6$ для пальмитиновой кислоты, т. е. растворимые ПАВ поверхностно-активны при более низких концентрациях, чем нерастворимые ПАВ. Площадь поперечного сечения молекул пальмитиновой кислоты и пальмитата натрия $1/\Gamma_m N = 20 \cdot 10^{-20}$ м². Площадь, занимаемая этими молекулами в горизонтальном положении, составляет примерно $110 \cdot 10^{-20}$ м². Практически в точках изотермы поверхностного натяжения, соответствующих $\Gamma/\Gamma_m \approx 0,1$, на межфазной поверхности, приходящейся на молекулу, при горизонтальной ориентации может разместиться не более двух молекул [(1/0,1 · 110) $\Gamma_m < 2$].

В следующих точках изотермы (при $\Gamma/\Gamma_m \approx 0,2$) горизонтальная ориентация невозможна и метиленовые группы не могут занимать одинаковое положение по отношению к поверхности раздела фаз, хотя правило Траубе выполняется и при значительно больших концентрациях, как показано выше. В области низких концентраций в случае нерастворимых ПАВ взаимодействие между углеродными радикалами, видимо, может осуществляться в так

называемых островках, существование которых во многих работах предполагалось [45] и в последнее время доказано [46].

Возможность объяснения правила Траубе взаимодействием групп $=\text{CH}_2$ с водой исключается при рассмотрении свойств поверхностных пленок нерастворимых ПАВ. Поверхностное натяжение начинает значительно понижаться ($\Delta\sigma = \pi \approx 1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²)

в случае монослоев длинноцепочечных карбоновых кислот при $\Gamma/\Gamma_m = 0,5 \div 0,7$ (см. рис. 2-28). При этом горизонтальная ориентация, конечно, невозможна. Значения наименьшей толщины слоев, понижающих поверхностное натяжение, приведены в табл. 2-14. В том же случае, когда возможна горизонтальная ориентация молекул нерастворимых ПАВ (газообразные слои, $\pi < 0,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²), правило Траубе не выполняется. Из рис. 2-29, заимствованного из книги Адама [15], видно, что поверхностная активность понижается в ряду от лауриновой до пальмитиновой кислот, т. е. наблюдается зависимость, обратная правилу Траубе, хотя сам Адам пишет: «Так как работа адсорбции возрастает на постоянную величину при добавлении каждой группы $=\text{CH}_2$, то связь групп $=\text{CH}_2$ с поверхностью воды одинакова.

Это возможно в том случае, если цепь лежит на поверхности плашмя. Переход от этих адсорбционных газовых пленок к газообразным пленкам нерастворимых веществ является непрерывным, так что нет оснований считать, что ориентация в газообразных пленках нерастворимых веществ должна быть другой».

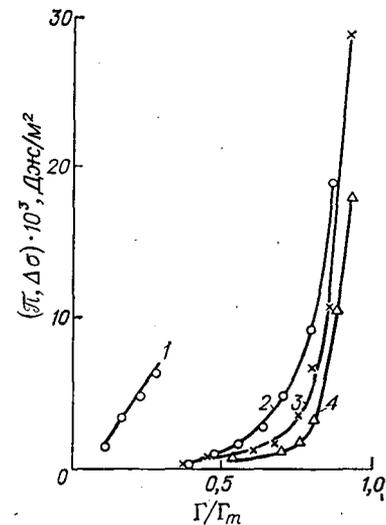


Рис. 2-28. Зависимости $\Delta\sigma - \Gamma/\Gamma_m$ для раствора пальмитата натрия (1) и $\pi - \Gamma/\Gamma_m$ для пленок пентадециловой (2), пальмитиновой (3) и стеариновой (4) кислот.

ТАБЛИЦА 2-14. Значения $1/\Gamma$, Γ/Γ_m и δ монослоев жирных карбоновых кислот

$\pi \approx 1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², $1/\Gamma_m = 1,26 \cdot 10^6$ м²/моль.

Кислота	$1/\Gamma \cdot 10^{-6}$, м ² /моль	$\frac{S_m}{S} = \frac{\Gamma}{\Gamma_m}$	$\delta \cdot 10^{10}$, м
Пентадециловая	2,4	0,5	12
Пальмитиновая	2,1	0,6	15
Стеариновая	1,9	0,7	18
Бегеновая	1,7	0,7	23
Лигноцериновая	1,6	0,8	27

Проанализируем причины, обуславливающие значение коэффициента правила Траубе для систем жидкость—газ и жидкость—жидкость. Как видно из табл. 2-12 и 2-13, в системе вода—алифатический углеводород $\beta = 4,2$ при адсорбции из воды и $\beta = 1$ при адсорбции из органической фазы. Это различие объясняется тем, что адсорбция из органической фазы определяется только

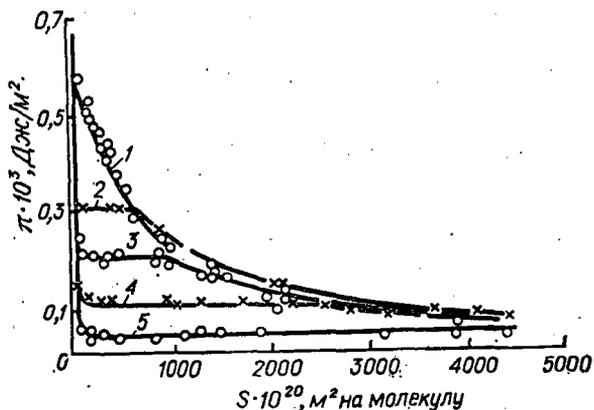


Рис. 2-29. Изотермы π — S жирных кислот при малых давлениях [15]:

1 — лауриновая кислота, 14—16 °С; 2 — тридециловая кислота, 14,5 °С; 3 — миристиновая кислота, 14,5 °С; 4 — пентадециловая кислота, 14,5 °С; 5 — пальмитиновая кислота, 12 °С.

полярной группой, а из водной — алифатической цепью [47, 48]. Работа адсорбции на группу $-\text{СН}_2-$ равна при этом 3,35 кДж/моль, а в системе вода—воздух составляет 2,93 кДж/моль. В системе жидкость—жидкость алифатическая цепь при адсорбции переходит из водной фазы в органическую, причем разность свободных энергий метиленовой группы в воде и в парафиновом углеводороде, определенная по растворимости углеводородов в воде и по коэффициенту распределения, равна также 3,35 кДж/моль (см. стр. 53).

Сравнение этих значений позволяет сделать вывод, что при адсорбции в системе жидкость—газ работа процесса определяется разностью свободных энергий алифатической цепи в воде и в фазе, состоящей из гидрофобных «хвостов» молекул ПАВ. Несколько меньшее значение работы адсорбции в системе жидкость—газ объясняется, видимо, тем, что в данном случае в поверхностном слое взаимодействие алифатических цепей не столь полное, как в системе жидкость—жидкость. Подтверждаются эти положения тем, что в системе жидкость—газ с повышением концентрации ПАВ β возрастает от 3,5 до 4,15 [49], т. е. с уплотнением поверхностного слоя работа адсорбции повышается до значения равного работе адсорбции в системе парафиновый углеводород—вода. В системах жидкость—жидкость $\beta = \text{const}$ (см. табл. 2-10).

Следует остановиться на некоторых случаях, когда β имеет значение, более низкое, чем 3,2. У ионогенных ПАВ (см. табл. 2-12) работа адсорбции, формально приходящаяся на одну метиленовую группу, меньше, чем у кислот и спиртов с тем же числом атомов углерода. В системах жидкость—жидкость коэффициент β понижается параллельно с межфазным натяжением систем. Причины этого будут ясны из последующего изложения.

Некоторые особенности изотерм поверхностного натяжения

Если в координатах σ — C изотермы поверхностного натяжения представляют собой плавную кривую с начальным участком инактивности, то в координатах σ — $\ln C$ изотерма имеет характерный вид (см. рис. 2-27) и состоит из трех участков. Согласно объяснению, данному Ребиндером, на криволинейном участке изотермы происходит адсорбция в соответствии с уравнением Гиббса; по достижении предельной адсорбции зависимость σ — $\ln C$ линейна, так как $d\sigma/d \ln C = \Gamma_m RT = \text{const}$, что действительно наблюдается на изотермах всех достаточно чистых веществ. Если ПАВ смешивается во всех соотношениях с обеими граничащими фазами, то с увеличением концентрации ПАВ поверхностное натяжение понижается до нуля. Если ПАВ ограниченно растворимо в жидкостях фаз (выпадает в виде осадка или появляются мицеллы), то поверхностное натяжение понижается до момента прекращения растворения (C_p или ККМ).

Существует точка зрения, что предельная адсорбция наступает при критической концентрации мицеллообразования ККМ, а не при C_m , однако этому взгляду противоречат как прямые, так и косвенные данные. С помощью меченных тритием ПАВ показано [34], что Γ_m достигается значительно раньше ККМ. Если ПАВ слабо растворимо, то Γ_m может вообще не достигаться, а ККМ наблюдается.

Адсорбция в системе жидкость—жидкость имеет некоторые особенности по сравнению с адсорбцией в системе жидкость—газ, обусловленные тем, что ПАВ может растворяться в обеих фазах, а следовательно, адсорбция происходит с обеих сторон границы раздела фаз. Как видно из приведенных на стр. 132 данных, поверхностная активность, а значит и энергетика процесса адсорбции из каждой фазы разная.

Преимущество оценки процесса с помощью работы адсорбции состоит в возможности определения ее из экспериментальных данных и расчета из значений энергии взаимодействия различных частей адсорбирующихся молекул с полярной и неполярной фазами по данным таблиц, приведенных в главе 1.

При адсорбции молекулы ПАВ на поверхности жидкость—жидкость будет изменяться энергия взаимодействия той части молекулы, которая перешла из одной фазы в другую. Следова-

тельно, для работы адсорбции дифильной молекулы из водной фазы можно записать

$$W_{\text{в}} = \Delta G_{\text{в}}^{\text{н}} - \Delta G_{\text{о}}^{\text{н}}$$

где $\Delta G_{\text{в}}^{\text{н}} - \Delta G_{\text{о}}^{\text{н}}$ — разность свободных энергий неполярной части молекулы в водной и органической фазах.

Из органической фазы

$$W_{\text{о}} = \Delta G_{\text{в}}^{\text{п}} - \Delta G_{\text{о}}^{\text{п}}$$

где $\Delta G_{\text{в}}^{\text{п}} - \Delta G_{\text{о}}^{\text{п}}$ — разность свободных энергий полярной части молекулы в водной и органической фазах.

В формулы (2-18) и (2-19) для работы адсорбции входит толщина поверхностного слоя δ . Выше показано, что толщина слоя жидкости, определяющего поверхностное натяжение, равна примерно $6 \cdot 10^{-10}$ м. На этом основании для толщины межфазного слоя на границе раздела двух жидкостей было принято значение $12 \cdot 10^{-10}$ м, так как адсорбция определяется по изменению поверхностного натяжения, а все, что лежит за пределами $12 \cdot 10^{-10}$ м, не оказывает прямого влияния на поверхностное натяжение.

При адсорбции из водной фазы на границу с углеводородом алифатическая цепь молекулы ПАВ переходит в органическую фазу, а полярная группа остается в воде. Изменение энергетического состояния при этом может быть рассчитано на основе данных, приведенных в главе 1. Работа адсорбции из водной фазы в системе вода—алифатический углеводород может быть определена с помощью выражения

$$W_{\text{в}} = 1,76n_{\text{о}} \quad (2-23)$$

где 1,76 кДж/моль — разность свободных энергий СН-связей в воде и фазе парафинового углеводорода; $n_{\text{о}}$ — число СН-связей углеводородной цепи, перешедших при адсорбции в органическую фазу.

Очевидно, что наибольшее значение работы адсорбции для каждого соединения, независимо от типа полярной группы, будет соответствовать переходу в органическую фазу всей углеводородной цепи. В системе алифатический углеводород—вода экспериментальные $W_{\text{в. эксп}}$ и рассчитанные по уравнению (2-23) $W_{\text{в. расч}}$ значения работы адсорбции (в кДж/моль) органических кислот и спиртов совпадают (данные относятся к системе вода—гептан) [49]:

ПАВ	$W_{\text{в. расч}}$	$W_{\text{в. эксп}}$
Кислоты:		
пропионовая	8,8	8,4
масляная	12,1	13,4
валериановая	15,9	17,2
капроновая	19,2	21,0
энантовая	23,0	24,7
каприловая	26,4	27,6
Этанол	5,4	4,6
Бутанол	12,1	11,3
Гексанол	19,2	20,1

Расчет проводили в предположении, что вся углеводородная цепь находится в органической фазе, а полярная — в водной.

Иные результаты, по сравнению с кислотами и спиртами, получены при изучении адсорбции солей карбоновых кислот, алкилсульфонатов натрия и солей четвертичных аммониевых оснований. Для этих соединений экспериментальные значения работы адсорбции значительно ниже рассчитанных по формуле (2-23) (табл. 2-15).

ТАБЛИЦА 2-15. Рассчитанные и экспериментальные значения работы адсорбции (в кДж/моль)

Вещество	$W_{\text{в.рассч}}$	$W_{\text{в.эксп}}$	$\frac{W_{\text{в.рассч}}}{W_{\text{в.эксп}}}$	Число СН-связей в водной фазе $n_{\text{в}}$
Пропионат натрия	8,8	4,6	4,2	2,4
Валерат натрия	15,9	10,9	5,0	2,8
Капронат натрия	19,2	11,7	7,5	4,2
Капринат натрия	26,4	17,1	9,2	5,2
Лаурат натрия	40,5	19,7	20,9	12,0
Гексилсульфонат натрия	23,0	15,5	7,5	4,2
Октилсульфонат натрия	29,7	23,0	6,7	3,8
Децилсульфонат натрия	36,8	27,2	9,6	5,4
Додецилсульфонат натрия	44,0	28,5	15,5	8,8
Гексадецилсульфонат натрия	58,2	38,1	20,0	11,4
Гептилтриметиламмоний иодид	23,4	12,5	10,9	6,3
Нонилтриметиламмоний иодид	30,6	17,1	13,4	7,8
Лаурилтриметиламмоний хлорид	41,0	24,2	16,7	9,8
Цетилтриметиламмоний бромид	55,2	33,9	21,4	12,4

Возможными причинами расхождения могут являться следующие. В случае адсорбции органических солей благодаря их хорошей растворимости в воде часть алифатической цепи может быть втянута в водную фазу. С увеличением длины цепи значения работы адсорбции солей возрастают, однако в меньшей степени, чем у кислот и спиртов, т. е. увеличивается число метиленовых групп в обеих фазах. Механизм явления рассмотрен в гл. 1 на стр. 36.

С другой стороны, низкие экспериментальные значения W могут быть результатом некоторого повышения межфазного натяжения из-за влияния отрицательно поверхностно-активных ионов. Однако дополнительное введение солей в систему с ионогенными ПАВ значительно понижает поверхностное натяжение и увеличивает значение W (рис. 2-30). Неионогенные, хорошо растворимые в воде оксиэтилированные ПАВ, как и ионогенные ПАВ, дают заниженные экспериментальные значения W [50, 51]. Таким образом, второе из приведенных предположений не

позволяет удовлетворительно объяснить полученные данные, а предпочтительной является точка зрения о нахождении части алифатической цепи в водной фазе.

Изменение природы катиона в пределах первой группы периодической таблицы Д. И. Менделеева, несмотря на известное различие степени их гидратации, на поверхностной активности солей карбоновых кислот заметно не отражается [52].

Сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений работы адсорбции солей позволяет установить, какая часть углеводородной цепи погружена в водную n_v и органическую $n_o = n - n_v$ фазы. Для этого используют выражение [52]:

$$n_v = \frac{W_{v, \text{рассч}} - W_{v, \text{эксп}}}{1,76} \quad (2-24)$$

Значения n_v для нескольких классов ПАВ приведены в табл. 2-15. Отметим, что введение высаливающих реагентов практически не влияет на адсорбцию кислот и спиртов, что может служить подтверждением перехода в органическую фазу всех звеньев их цепей.

Адсорбцию из органической фазы следует рассматривать как результат перехода полярной группы ПАВ в водную фазу. Таубман [48], Позднышев и Петров [50, 51] указывают, что при этом работа адсорбции будет определяться изменением энергетического состояния полярных групп и не должна зависеть от длины алифатической цепи, т. е. в пределах гомологического ряда адсорбции должна быть практически постоянна, что действительно наблюдается для карбоновых кислот и спиртов [53, 54]. Вид изотермы поверхностного натяжения по обеим фазам приведен на рис. 2-31, данные которого показывают наличие разницы поверхностной активности в гомологическом ряду карбоновых кислот при адсорбции из водной фазы и отсутствие ее при адсорбции из органической фазы [49].

В системе органическая жидкость—вода от полярности органической фазы зависит работа адсорбции [52] (рис. 2-32). Тангенс угла наклона этой зависимости равен S_m . В такой системе максимальное значение поверхностного натяжения у парафиновых углеводородов составляет примерно $50 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² и $W_v = 1,76n_o$. Для других систем зависимость $W - \sigma_0$ может быть выражена уравнениями [52]:

для адсорбции из водной фазы

$$W_v = 1,76n_o - (50 \cdot 10^{-3} - \sigma_0) S_m \quad (2-25)$$

для адсорбции из органической фазы

$$W_o = (\Delta G_o^n - \Delta G_v^n) - (50 \cdot 10^{-3} - \sigma_0) S_m \quad (2-26)$$

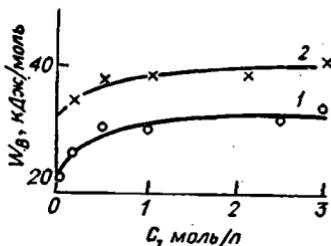


Рис. 2-30. Зависимость работы адсорбции лаурата натрия (1) и додецилсульфата натрия (2) от концентрации высаливающего реагента в системе гептан—вода.

Таким образом, в ряде случаев можно теоретически рассчитать работу адсорбции или, зная работу адсорбции в одной системе, предсказать ее значение в другой.

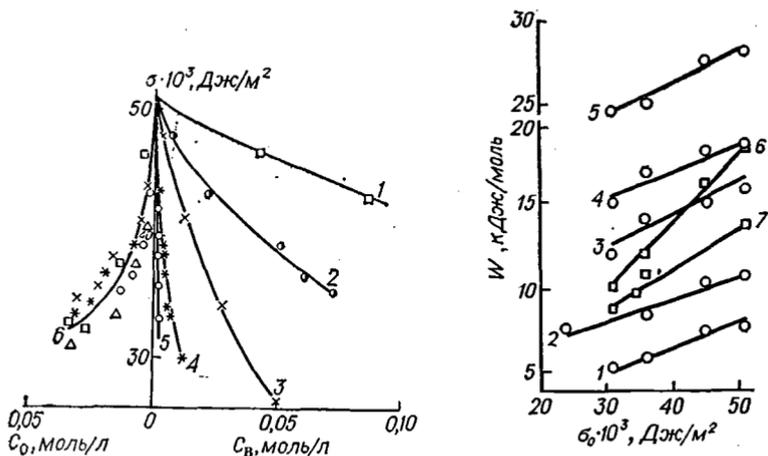


Рис. 2-31. Межфазное натяжение в системах вода—гептан—жирная кислота как функция равновесных концентраций кислот в органической и водной фазах при 20 °С: 1 — пропионовая кислота; 2 — масляная кислота; 3 — валериановая кислота; 4 — капроновая кислота; 5 — энантовая кислота; 6 — те же кислоты из органической фазы.

Рис. 2-32. Зависимость работы адсорбции от межфазного натяжения:

1 — пропионовая кислота; 2 — бутанол; 3 — валериановая кислота; 4 — лаурат натрия; 5 — додецилсульфат натрия; 6 — спирты из органической фазы; 7 — кислоты из органической фазы.

Совместная адсорбция двух ПАВ на поверхности жидкость — жидкость

Большинство практически важных промышленных эмульгаторов представляют собой сложные смеси поверхностно-активных веществ. Кроме того, некоторые эмульгируемые системы содержат поверхностно-активные примеси. В результате на границе раздела эмульсий происходит адсорбция сразу нескольких веществ. Однако процесс адсорбции даже двух ПАВ изучен недостаточно.

В настоящее время имеется два довольно точных метода определения адсорбции: 1) расчет с помощью уравнения Гиббса по изотермам поверхностного натяжения; 2) эмульсионный метод — определение адсорбции по понижению концентрации ПАВ в объемах фаз до и после эмульгирования. Каждый из методов удобен для исследования в определенной области концентраций. При высоких концентрациях ПАВ, когда эмульсии стабильны, применим второй метод. При низких концентрациях ПАВ удобнее использовать уравнение Гиббса, которое для четырехкомпонентной системы, состоящей из двух ПАВ и двух растворителей, можно записать:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + \Gamma_3 d\mu_3 + \Gamma_4 d\mu_4 \quad (2-27)$$

В исследуемых системах каждое ПАВ практически растворимо только в своей фазе, а фазы взаимно несмешиваемы. Если в такой системе закрепить состав одной из фаз, то в уравнении (2-27) члены, относящиеся к ПАВ и растворителю этой фазы, исчезнут, т. е. $d\mu_2 = 0$ и $d\mu_4 = 0$. Тогда, принимая $\mu_3 = \text{const}$, получим:

$$-d\sigma = \Gamma_1 RT d \ln N_1 \gamma \quad (2-28)$$

Коэффициент активности γ будет равен единице при следующих условиях: 1) одно из ПАВ не влияет на объемные свойства другой фазы; 2) ПАВ практически нерастворимы в противоположных фазах; 3) исследование проводится при низких концентрациях.

Химический потенциал μ можно выразить через концентрацию в любой из граничащих фаз, так как системы равновесны.

Таким образом, как обычно, можно находить $\Gamma_1 = f_1(N_1)$ или $\Gamma_2 = f_2(N_2)$ при различных постоянных N_2 и N_1 , соответственно. В работе [55] при постоянной концентрации одного ПАВ находили зависимость σ от $\ln N$, а по тангенсу угла наклона — значение Γ . Были изучены две системы: нонилтриметиламмоний иодид/вода—октанол/толуол и олеат натрия/вода—пентанол/бензол, на примере которых показана хорошая применимость такой методики.

ПРИЧИНЫ ПОНИЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Выше (см. стр. 115) рассмотрены уравнения, описывающие процесс адсорбции и связанные с ним изменения поверхностного натяжения. Однако эти уравнения не позволяют установить причины понижения поверхностного натяжения с молекулярно-кинетической точки зрения, так как являются термодинамическими. Физическую сущность явления необходимо исследовать отдельно.

Имеющаяся точка зрения о том, что понижение поверхностного натяжения при адсорбции происходит благодаря замене полярной поверхности менее полярными молекулами ПАВ опровергается при сравнении поверхностной активности растворимых и нерастворимых ПАВ [32], с помощью которых можно создать одинаковую «ступеньку разности полярностей», но при этом поверхностное натяжение будет различным. Как показано ранее (см. стр. 104), при нанесении на поверхность воды нерастворимого ПАВ поверхностное натяжение начинает существенно понижаться, когда на поверхности образуется фаза из соприкасающихся алифатических цепей толщиной около $6 \cdot 10^{-10}$ м.

При адсорбции олеата натрия из воды (рис. 2-33) σ понижается на $1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² при $\Gamma/\Gamma_m \approx 0,1$. При нанесении на поверхность воды нерастворимой олеиновой кислоты такое же понижение σ наступает при концентрации в три раза большей ($\Gamma/\Gamma_m = 0,3$), а в случае олеата серебра эта концентрация еще более близка к предельной. Аналогичная картина наблюдается

и с другими классами соединений. Все растворимые ПАВ понижают поверхностное натяжение при более низких концентрациях на поверхности, чем нерастворимые (см., например, рис. 2-28). Следовательно, при адсорбции в определенных концентрационных пределах не может происходить понижения поверхностного натяжения из-за блокирования поверхности углеводородными радикалами, так как при одинаковой концентрации углеводородных радикалов на поверхности растворимые ПАВ понижают поверхностное натяжение, а нерастворимые — нет. Это положение подтверждается другим фактом — понижением поверхностного натяжения в системе жидкость — жидкость, когда гидрофильные части ПАВ по полярности выше или ниже обеих фаз. Например, при адсорбции лаурата калия в системе октан — вода алифатический радикал имеет ту же полярность, что и октан, а карбоксилатная группа полярнее воды.

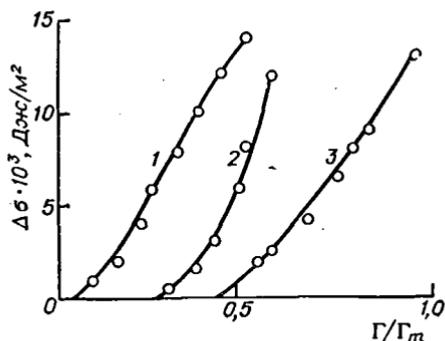


Рис. 2-33. Понижение поверхностного натяжения в зависимости от концентрации ПАВ на поверхности воды:

1 — олеат натрия; 2 — олеиновая кислота; 3 — олеат серебра.

Причины понижения поверхностного натяжения при адсорбции ПАВ в области низких концентраций раскрываются при сравнении изотерм поверхностного натяжения жидких и твердых растворимых и нерастворимых ПАВ. Из данных рис. 2-33 видно, что растворимый олеат натрия, имеющий возможность двигаться как по плоскости воды, так и в объеме фазы, обладает значительно большей способностью к понижению поверхностного натяжения, чем нерастворимая, но жидкая олеиновая кислота, которая может двигаться только по поверхности воды. Нерастворимый и слабоспособный к растеканию по поверхности олеат серебра обладает весьма низкими поверхностно-активными свойствами. Следовательно, в определенных концентрационных пределах при одном и том же количестве углеводородных цепей на поверхности воды нерастворимые ПАВ практически не изменяют поверхностное натяжение, а растворимые ПАВ значительно его понижают.

Отсюда можно сделать вывод, что активность повышается параллельно увеличению числа степеней свободы молекул ПАВ на поверхности. Действительно, в системе жидкость — жидкость при растворении ПАВ в одной фазе поверхностное натяжение значительно выше, чем в случае наличия ПАВ в обеих фазах.

Динамикой молекул объясняются и следующие факты. Поверхностное натяжение парафиновых углеводородов и их производных, обладающих низким давлением насыщенного пара, равно

$(28 \div 30) \cdot 10^{-3}$ Дж/м², в то время как на поверхности воды соединения с парафиновой цепочкой при насыщенном мономолекулярном слое имеют $\sigma = (42 \div 46) \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Монослои не обмениваются молекулами с объемами фаз.

Таким образом, из сказанного следует, что уравнение Гиббса описывает процесс взаимобмена молекул поверхности и объема, который происходит при адсорбции растворимых ПАВ. Движение молекул нерастворимых ПАВ по поверхности и блокирование ими этой поверхности, отражаемое изотермой 2 на рис. 2-33, описывается уравнением двумерной пленки (2-13). Разный вид уравнений обусловлен различным механизмом понижения поверхностного натяжения.

Вероятный механизм понижения поверхностного натяжения в результате обмена молекул поверхности и объема описан на стр. 84.

Дальнейшим подтверждением динамического характера понижения поверхностного натяжения при адсорбции растворами ПАВ является влияние давления насыщенного пара на поверхностное натяжение в системе жидкость—газ и взаимной растворимости компонентов на межфазное натяжение в системе жидкость—жидкость в отсутствие адсорбированных молекул. Эти зависимости описываются уравнением (2-5), которое формально может быть получено интегрированием уравнения Гиббса при условии $\Gamma = \Gamma_m = \text{const}$. Как показано на стр. 83, поверхностное натяжение понижается с возрастанием давления пара жидкости, в то время как повышение давления газа, не растворяющегося в жидкости, оказывает весьма слабое влияние на поверхностное натяжение.

С учетом изложенного можно объяснить оба участка изотермы поверхностного натяжения (см. рис. 2-27). На криволинейном участке изотермы адсорбция увеличивается, в точке перехода к прямолинейному участку достигается предельная адсорбция. Обменом молекул между поверхностью и объемом жидкости может быть объяснено понижение поверхностного натяжения при концентрации ПАВ в объеме выше C_m .

Другое доказательство динамического характера понижения поверхностного натяжения при адсорбции получаем при рассмотрении понижения поверхностного натяжения в зависимости от концентрации молекул в поверхностном слое.

На стр. 11 показано, что все растворимые вещества, находясь на поверхности, одинаково понижают поверхностное натяжение при данной температуре в соответствии с уравнением состояния. Следовательно, способность понижать поверхностное натяжение — свойство коллигативное, зависящее лишь от кинетической энергии молекул, которая зависит только от температуры.

Различие поверхностной активности в гомологическом ряду ПАВ, находящихся в объеме, обусловлено разной адсорбцией гомологов в зависимости от длины алифатической цепи и природы

полярной группы. Таким образом, молекулы ПАВ адсорбируются по-разному, но, адсорбировавшись, одинаково понижают поверхностное натяжение. В связи с этим следует различать два процесса:

адсорбцию и понижение поверхностного натяжения. Правило Траубе относится к процессу адсорбции.

Уравнение $\pi S = RT$, не включающее членов, учитывающих энергию межмолекулярного взаимодействия, указывает на кинетическую природу понижения поверхностного натяжения молекулами адсорбционного слоя и подтверждает показанный выше механизм понижения поверхностного натяжения благодаря взаимообмену молекул поверхности и объема.

Зависимость σ от Γ удовлетворительно описывается уравнением $\pi S = RT$. Эта же зависимость описывается уравнением Фрумкина:

$$\sigma = \sigma_0 + RT\Gamma_m \ln(1 - \Gamma/\Gamma_m) \quad (2-29)$$

Разлагая уравнение Фрумкина в ряд и учитывая, что $\Delta\sigma = \pi$ и $\Gamma = 1/S$

$$\sigma = \sigma_0 - RT\Gamma - \frac{RT\Gamma^2}{2\Gamma_m} - \frac{RT}{3} \frac{\Gamma^3}{\Gamma_m^2} \dots$$

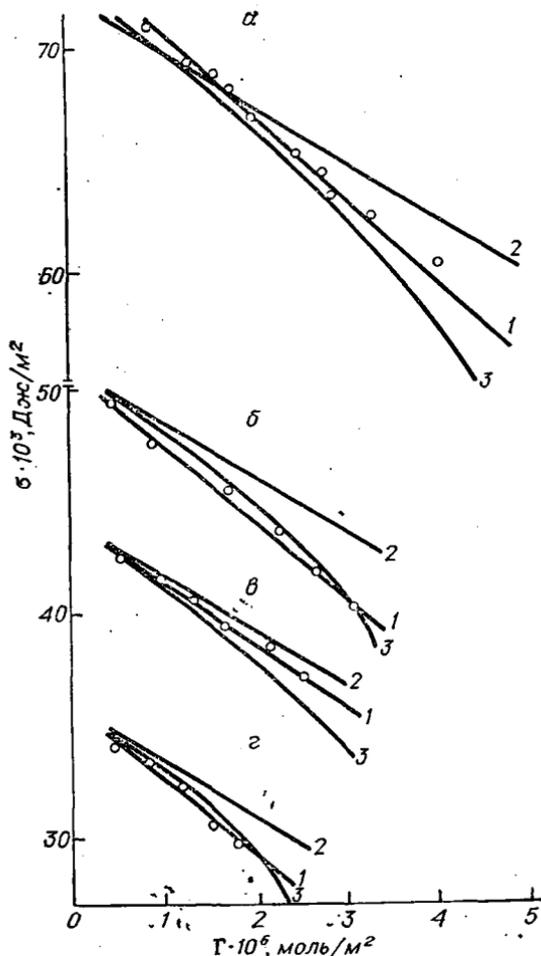


Рис. 2-34. Соотношение между зависимостями σ — Γ , полученными экспериментально (1) и рассчитанными по уравнениям Фрумкина (2) и состояния (3); 20 °С: а — водный раствор оксадециламина—воздух; б — октан—вода—диундецилдиметиламмоний бромид; в — парафиновое масло—вода—натриевая соль миристиновой кислоты; г — толуол—вода—цитилтриметиламмоний бромид.

легко убедиться, что первый член ряда представляет собой уравнение $\pi S = RT$. Сопоставление экспериментальных данных и рассчитанных по обоим уравнениям показывает (рис. 2-34), что при низких концентрациях они совпадают, а при высоких кон-

центрациях наблюдается расхождение. При этом экспериментальные данные лучше описываются уравнением Фрумкина, так как при низких концентрациях высшие члены ряда разложения малы, а при высоких концентрациях они вносят существенный вклад, как это видно из табл. 2-16. Следовательно, уравнение $\pi S = RT$ является частным случаем уравнения Фрумкина.

ТАБЛИЦА 2-16. Соотношение между уравнением состояния и уравнением Фрумкина

$\Gamma \cdot 10^6$, МОЛЬ/М ²	$\Gamma m \cdot 10^6$, МОЛЬ/М ²	Γ/m	$\frac{\Gamma^2}{2\Gamma m} \cdot 10^6$, МОЛЬ/М ²	$\frac{\Gamma^3}{3\Gamma m^2} \cdot 10^6$, МОЛЬ · М ²	Сумма трех первых членов ряда раз- ложения	% от суммы трех первых членов ряда разложения		
						1-й член	2-й член	3-й член
0,1	8	0,0125	$0,62 \cdot 10^{-3}$	$0,52 \cdot 10^{-5}$	0,1006	99,38	0,615	0,005
0,5	8	0,0625	0,0156	$65 \cdot 10^{-5}$	0,5162	96,85	3,02	0,130
1	8	0,125	0,0625	$520 \cdot 10^{-5}$	1,0677	93,66	5,853	0,487
2	8	0,250	0,25	$4 200 \cdot 10^{-5}$	2,292	87,26	10,91	1,83
3	8	0,375	0,56	0,14	3,70	81,08	15,13	3,79
4	8	0,500	1,00	0,333	0,533	75,00	18,78	6,22
6	8	0,750	2,25	1,125	9,375	64,0	24,0	12,0
0,1	5	0,02	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$	0,1010	99,0	0,99	0,01
0,5	5	0,10	0,025	$167 \cdot 10^{-5}$	0,5267	94,93	4,75	0,32
1	5	0,20	0,100	$1 330 \cdot 10^{-5}$	1,1133	89,80	9,0	1,2
1	3	0,333	0,167	$3 700 \cdot 10^{-5}$	1,204	83,06	13,87	3,07
1	1	1,0	0,500	$33 300 \cdot 10^{-5}$	1,833	54,53	27,27	18,2

В общем случае поверхностное натяжение может понижаться по двум причинам:

1. Замена поверхности менее полярными молекулами в соответствии с правилом уравнивания полярности фаз. Этот фактор начинает сказываться лишь при создании на поверхности фазы неполярного слоя толщиной более $6 \cdot 10^{-10}$ м.

2. Увеличение в поверхностном слое межмолекулярного расстояния вследствие теплового движения или взаимообмена молекул поверхности и объема (происходит как бы «разрыхление» поверхностного слоя).

Уравнение адсорбции Гиббса описывает зависимость понижения поверхностного натяжения от динамики молекул ПАВ на межфазной поверхности, обусловленной растворимостью ПАВ, а также от давления насыщенного пара и взаимной растворимости жидкостей.

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Характер изотерм поверхностного натяжения жидкостей, полученных при разных температурах, резко отличается для различных ПАВ и систем. Чтобы получить зависимости поверхност-

ного натяжения от температуры, можно продифференцировать по температуре уравнение Фрумкина (2-29):

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{d\sigma_0}{dT} + R\Gamma_m \ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \right) - RT \frac{\Gamma_m}{\Gamma_m - \Gamma} \frac{d\Gamma}{dT} \quad (2-29a)$$

Из данного уравнения видно, что температурный коэффициент поверхностного натяжения таких систем включает зависимость от температуры системы без ПАВ, адсорбцию и изменение адсорбции с температурой. Поскольку первые два члена правой части уравнения можно рассчитать, особый интерес представляет изменение адсорбции с температурой ($d\Gamma/dT$), которое можно определить, продифференцировав уравнение Лэнгмюра (2-21) с учетом соотношения $\Delta H = \Delta G + T \Delta S$:

$$\frac{d\Gamma}{dT} = - \frac{\Delta H/RT^2}{\left(C\delta/\Gamma_m^2 \right) \exp(W/RT) + \frac{2}{\Gamma_m} + \frac{\exp(-W/RT)}{C\delta}} \quad (2-21a)$$

Подставляя уравнение (2-21a) в (2-29a), получаем:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{d\sigma_0}{dT} + R\Gamma_m \ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \right) - \frac{\Gamma_m}{\Gamma_m - \Gamma} \times \left[\frac{-\Delta H/T}{\frac{C\delta}{\Gamma_m^2} \exp(W/RT) + \frac{2}{\Gamma_m} + \frac{\exp(-W/RT)}{C\delta}} \right] \quad (2-30)$$

Рис. 2-35. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов гептанола от температуры и концентрации гептанола C .

C , мол. доли: 1 — вода; 2 — $6.3 \cdot 10^{-4}$; 3 — $8 \cdot 10^{-4}$; 4 — 1.0×10^{-3} ; 5 — $1.3 \cdot 10^{-3}$; 6 — $1.59 \cdot 10^{-3}$; 7 — 2.0×10^{-3} ; 8 — $5.0 \cdot 10^{-3}$; 9 — $7.6 \cdot 10^{-3}$.

На рис. 2-35 приведены данные по поверхностному натяжению водных растворов гептанола в широком диапазоне концентраций и температуры [56]. Из рисунка видно, что зависимость от температуры имеет сложный характер. Объясняется это различным вкладом каждого из членов уравнения (2-30). По данным рис. 2-35 можно определить обычным методом зависимости $\Gamma-T$ при разных температурах, тангенс угла наклона которых равен $d\Gamma/dT$. С помощью температурного коэффициента адсорбции по формуле (2-21a) рассчитывают ΔH и затем энтропию по формуле:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}, \quad \text{где } \Delta G = W$$

Так, для концентрации гептанола 10^{-3} моль/л и температуры 25°C получаем: $W = 21,8$ кДж/моль, $\Delta H = 9,47$ кДж/моль, $\Delta S = -0,042$ кДж/(моль·К).

Имея значения всех трех членов уравнения (2-29а), получают вклад каждого из членов в общий температурный коэффициент. Например, для той же температуры и концентрации, при которых получены термодинамические функции, имеем:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -0,152 - 0,014 + 0,111 = -0,055 \text{ мДж/м}^2$$

С повышением температуры и концентрации последний член возрастает быстрее, чем абсолютное значение второго. Этим объясняется наличие экстремума на рис. 2-35.

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ПОВЕРХНОСТНОЙ АКТИВНОСТИ ВЕЩЕСТВ

Поверхностная активность, т. е. способность понижать поверхностное натяжение гетерогенной системы, одно из основных свойств ПАВ. Однако до сих пор не существует стандартизованных методов оценки этого свойства.

Первые исследователи (Дюкло, Траубе и др.) сравнивали значения понижения поверхностного натяжения разными ПАВ при определенной концентрации. Другой метод оценки поверхностной активности — по изокапиллярным точкам, т. е. определялись концентрации ПАВ, которым соответствовали определенные значения поверхностного натяжения. Однако эти характеристики не всегда являются однозначными, так как изотермы поверхностного натяжения различных ПАВ часто пересекаются и при низких концентрациях может быть более активно одно вещество, а при высоких — другое.

Исчерпывающей характеристикой поверхностной активности вещества является его изотерма поверхностного натяжения, однако для оценки какого-либо практического свойства неудобно пользоваться графиком. Ребиндер [42] для этой цели предложил использовать функцию

$$G = -d\sigma/dC$$

выражающую зависимость изменения поверхностного натяжения от концентрации. Эта функция хорошо отражает физическую суть явления, но имеет недостаток — изменяется с концентрацией. Поэтому Ребиндер оценивал поверхностную активность функцией G при $C \rightarrow 0$, т. е. при бесконечном разбавлении.

Не следует выражать функцию G как отношение разности между исходным поверхностным натяжением системы (σ_0) и минимальным ее значением (σ_{\min}) к концентрации (C_{\min}), при которой достигается минимальное поверхностное натяжение. Для

коллоидных ПАВ $\sigma_{\min} \approx 30 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а $\sigma_{\min} = \sigma_{\text{ККМ}}$, $C_{\min} = C_{\text{ККМ}}$. Поэтому

$$G = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\min}}{C_{\min}} = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{C_{\text{ККМ}}} = \frac{(72 - 30) \cdot 10^{-3}}{C_{\text{ККМ}}}$$

т. е. G обратно пропорциональна ККМ.

В некоторых случаях наблюдается зависимость между ККМ и поверхностными свойствами, однако она носит частный характер. В системах жидкость—жидкость поверхностное натяжение часто понижается практически до нуля. Это может происходить, например, при неограниченном смещении ПАВ с растворителями обеих фаз или может быть вызвано коллоидными ПАВ. В первом случае система гомогенизуется и C_{\min} есть не что иное, как концентрация гомогенизации, не имеющая ничего общего с поверхностными свойствами веществ, во втором случае C_{\min} определить невозможно.

Более удобной для оценки поверхностной активности растворимых ПАВ, с нашей точки зрения, является работа адсорбции. Это вытекает из ряда причин:

- 1) W не зависит от концентрации;
- 2) W имеет энергетическую размерность;

3) зная W , можно по уравнению Лэнгмюра (2-21) рассчитать адсорбцию, а по уравнению Шнишковского (2-22) — поверхностное натяжение при данной концентрации или концентрацию, при которой достигается определенное понижение поверхностного натяжения ($\sigma_0 - \sigma$). Методики расчета и определения W приведены выше (см. стр. 115).

Работа адсорбции однозначно связана с предложенной Ребиндером характеристикой поверхностной активности — $d\sigma/dC$:

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \delta RT \exp\left(\frac{W}{RT}\right) \quad (2-31)$$

Выражение (2-31) получается при совместном решении уравнений (2-15) и (2-18).

Рассмотренные критерии поверхностной активности относятся к растворимым ПАВ и связаны с объемной концентрацией. Однако существует целый класс нерастворимых ПАВ. Оценка их поверхностной активности с помощью функции G невозможна, так как у нерастворимых ПАВ $C \approx 0$ и тогда $G \rightarrow \infty$.

Очевидно, что понижают поверхностное натяжение молекулы ПАВ, находящиеся на границе раздела фаз, и тогда мерой поверхностной активности должна быть величина — $d\sigma/d\Gamma$. Однако выше было показано, что для всех без исключения растворимых ПАВ она одинакова, т. е. является свойством коллигативным. В случае нерастворимых ПАВ эта функция удовлетворительно характеризует поверхностную активность.

Как было показано (см. стр. 105), зависимость $\pi = \sigma_0 - \sigma$ от Γ для нерастворимых жидких ПАВ линейна, так как $S = 1/\Gamma$,

поэтому и в данном случае $d\sigma/d\Gamma = \text{const}$. Тогда уравнение (2-12) можно записать в виде

$$(\pi_i + \pi_p) S = 2\pi_p S_m = \frac{d\sigma}{d\Gamma} = \frac{d\pi}{d\Gamma} \quad (2-12a)$$

так как $2\pi_p S_m$ есть тангенс угла наклона зависимости $\pi-S$, а π_p — отрезок, отсекаемый на оси ординат.

Физический смысл функции $d\sigma/d\Gamma$, зависящий от механизма понижения поверхностного натяжения, будет разным для растворимых и нерастворимых ПАВ. Для нерастворимых ПАВ $d\sigma/d\Gamma$ зависит от строения ПАВ, как следует из уравнения (2-12a).

Из приведенных данных

	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{d\sigma}{d\Gamma}$, кДж/моль
Жидкие ПАВ:		
олеиновая кислота	20	9,4
моноолеат пентаэритрита	20	12,0
диолеат пентаэритрита	20	23,0
триолеат пентаэритрита	20	31,0
метиолеат	22	4,4
ненасыщенные кислоты*	22	8,4
Твердые ПАВ:		
тридециловая кислота	9	6,8
	14	8,3
	21	9,3
миристиновая кислота	20	8,5
	34	10,5
пентадециловая кислота	22	5,9
	25	6,7
	30	7,5
	35	10,5
пальмитиновая кислота	34	8,5
	45	10,0

* Ненасыщенные кислоты с числом атомов углерода C_{16} , C_{18} , C_{20} , C_{22} , по данным Смита, имеют практически совпадающие изотермы $\pi-S$.

видно, что $d\sigma/d\Gamma$ резко изменяется с S_m , повышается с температурой и уменьшается при переходе к менее взаимодействующим с водой соединениям.

В настоящее время не представляется возможным предсказывать поверхностную активность нерастворимых ПАВ, так как π_p в уравнении (2-12a) можно определить только экспериментально.

Нерастворимые ПАВ понижают поверхностное натяжение при больших концентрациях, чем растворимые (см. стр. 134), но более резко, т. е.

$$\frac{d\sigma}{d\Gamma} \text{ нерастворимых ПАВ} > \frac{d\sigma}{d\Gamma} \text{ растворимых ПАВ}$$

Следовательно, для характеристики поверхностной активности нерастворимых ПАВ необходимо кроме функции $ds/d\Gamma$ знать концентрацию, при которой ПАВ проявляет поверхностно-активные свойства.

В заключение следует отметить, что, зная работу адсорбции, можно рассчитать все поверхностно-активные свойства и некоторые свойства, связанные с эмульгированием, пенообразованием и т. д. Само значение работы адсорбции для многих ПАВ в системах жидкость—жидкость и жидкость—газ может быть предсказано по данным энергии межмолекулярного взаимодействия (см. главу I).

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

Уже первые исследователи замечали, что постоянное значение поверхностного натяжения устанавливается за какой-то промежуток времени. Это наблюдалось как в случае чистых жидкостей, так и при адсорбции ПАВ на межфазной поверхности.

В настоящее время, когда техника измерения поверхностного натяжения усовершенствована, есть возможность исследования количественной стороны явления. Например, при изучении поверхностного натяжения воды методом осциллирующей струи было замечено [57], что в первые моменты времени поверхностное натяжение превышает $100 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² и затем постепенно понижается до равновесного значения.

При наличии ПАВ, если измерять поверхностное натяжение сразу же после интенсивного перемешивания, σ равна поверхностному натяжению системы в отсутствие ПАВ. Замечено, что в присутствии минеральных солей (хлориды натрия и калия) при непрерывно обновляющейся поверхности поверхностное натяжение выше равновесного на $30 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Объясняются эти явления следующим образом. В однокомпонентных жидкостях ориентация молекул на поверхности устанавливается в течение определенного промежутка времени, так же как адсорбция ПАВ на межфазной поверхности. К этому следует добавить, что, как выше было показано, поверхностное натяжение зависит от давления насыщенного пара и взаимной растворимости жидкостей, благодаря наличию которых происходит взаимобмен молекул поверхности и объемов фаз, понижается плотность поверхностного слоя. Для установления равновесного давления насыщенного пара или взаимной растворимости жидкостей также требуется определенное время.

В термодинамике необратимых процессов предполагается, что наличие градиента одного свойства индуцирует в ряде случаев градиент другого [58]. Следовательно, протекающий процесс массопереноса может сказаться на величине поверхностного натяжения. В работе [59] сделано предположение, что наличие

в системе градиента химического потенциала вызывает снижение межфазного натяжения

$$\Delta\sigma' = L \Delta\mu \quad (2-32)$$

где $\Delta\sigma' = \sigma_p - \sigma$, т. е. разность между поверхностным натяжением при равновесии (σ_p) и массопереносе (σ); L — коэффициент пропорциональности; $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов.

Из анализа размерностей следует, что L имеет физический смысл адсорбции или поверхностной концентрации. Само же уравнение (2-32) — не что иное, как модификация уравнения Гиббса и приложение его в форме $d\sigma = \Gamma d\mu$ к неравновесным процессам.

В практике часто встречаются гетерогенные системы в неравновесном состоянии, в которых происходит перераспределение компонентов между фазами. В ряде случаев эти компоненты поверхностно-активны. Наиболее важным примером таких процессов является жидкостная экстракция. Рассмотрим закономерности изменения поверхностного натяжения при установлении равновесия.

При равновесии разность стандартных химических потенциалов в органической (μ_o°) и водной (μ_b°) фазах выражается так

$$\mu_o^\circ - \mu_b^\circ = RT \ln \frac{N_o^p}{N_b^p} = RT \ln K_p$$

где N_o^p и N_b^p — мольные доли ПАВ в органической и водной фазах при растворении.

Тогда разность химических потенциалов запишется:

$$\Delta\mu = \mu_o - \mu_b = \mu_o^\circ - \mu_b^\circ + RT \ln \frac{N_o}{N_b} = RT \ln K_p + RT \ln \frac{N_o}{N_b} \quad (2-33)$$

Если выразить концентрации в молях на литр (C), уравнение (2-33) примет вид

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{K_p M_o \rho_b}{M_b \rho_o} - RT \ln \frac{C_b}{C_o} \quad (2-34)$$

где ρ_b и ρ_o — плотность воды и растворителя; M_b и M_o — молекулярная масса воды и растворителя.

Подставляя уравнение (2-34) в (2-32), получаем:

$$\Delta\sigma' = RTL \ln \frac{K_p M_o \rho_b}{M_b \rho_o} - RTL \ln \frac{C_b}{C_o} \quad (2-35)$$

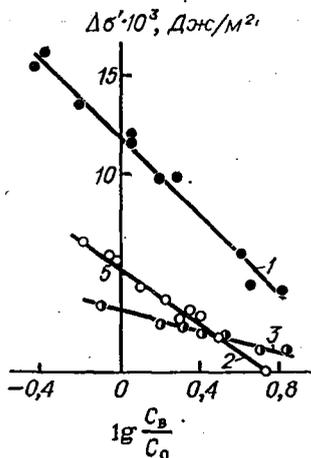


Рис. 2-36. Изменение межфазного натяжения при массопереносе:

1 — уксусная кислота из CCl_4 в H_2O ; 2 — пропионовая кислота из гептана в воду; 3 — уксусная кислота из толуола в воду.

Из формулы (2-35) следует, что межфазное натяжение в ходе массопереноса зависит от соотношения концентраций переносимого вещества по фазам и эта зависимость должна быть линейной в полулогарифмических координатах. При равновесии $\Delta\mu = 0$ и $\Delta\sigma' = 0$.

На рис. 2-36 представлены зависимости $\Delta\sigma'$ от $\lg(C_B/C_O)$. Для каждой системы вода — органический растворитель — карбоновая кислота получена своя прямая [60].

По данным этих рисунков определены [60] значения константы L (табл. 2-17). Величина L может принимать не только положительные, но и отрицательные значения в зависимости от направления массопереноса.

ТАБЛИЦА 2-17. Значения K_p , определенные экспериментально и рассчитанные по уравнению (2-35)

Экстракционная система	Молекулярная масса растворителя M	$\rho_0 \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	K_p		$L \cdot 10^4$, моль/м ²
			рассчитанное	экспериментальное	
Уксусная кислота из четыреххлористого углерода в воду	154	1,60	4,72	5,62	1,76
Уксусная кислота из дихлорэтана в воду	99	1,25	1,79	1,82	1,57
Уксусная кислота из хлороформа в воду	120	1,49	1,29	1,38	1,16
Уксусная кислота из толуола в воду	92	0,87	2,33	2,75	0,48
Уксусная кислота из гептана в воду	100	0,68	10,70	9,35	1,05
Пропионовая кислота из четыреххлористого углерода в воду	154	1,60	0,44	0,46	1,09
Пропионовая кислота из дихлорэтана в воду	99	1,25	0,31	0,34	0,95
Пропионовая кислота из гептана в воду	100	0,68	0,62	0,54	1,38
Изовалериановая кислота из воды в дихлорэтан	99	1,25	0,023	0,027	0,35

В табл. 2-17 приведены также значения K_p , рассчитанные по выражению (2-35) и найденные экспериментально (титрованием обеих фаз). Совпадение результатов указывает на возможность расчета поверхностного натяжения неравновесных систем с помощью уравнения (2-35).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Reh binder P.* — Z. phys. Chem., 1926, Bd. 121, № 1/2, S. 103—126; 1927; Bd. 129, № 3/4, S. 161—175.
2. *Абрамзон А. А.* — Коллоидн. ж., 1967, т. 29, № 4, с. 467—473.
3. *Абрамзон А. А., Моисеева Ю. Б.* — Там же, 1968, т. 30, № 6, с. 795—799.

4. Gillap W., Weiner N., Gibaldi M. — J. Am. Oil Chem. Soc., 1967, v. 44, № 2, p. 71—73.
5. Абрамзон А. А. — Коллоидн. ж., 1970, т. 32, № 4, с. 475—479.
6. Pollara L. Z. — J. Phys. Chem., 1942, v. 46, № 9, p. 1163—1167.
7. Войткевич С. А. — ЖФХ, 1963, т. 37, № 5, с. 1029—1035.
8. Абрамзон А. А. — Там же, 1973, т. 47, № 4, с. 949—951.
9. Абрамзон А. А., Абрамова Н. В., Малахова Е. Е. — Коллоидн. ж., 1971, т. 33, № 4, с. 475—479.
10. Harkins W. D., Davis E. C. H., Clark G. L. — J. Am. Chem. Soc., 1917, v. 39, № 2, p. 541—569.
11. Partington J. R. Advanced Treatise on Physical Chemistry. V. 2. London, Longman Co., 1951. 448 p.
12. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. Пер. с англ./Под ред. И. Э. Фишера. М., ИЛ, 1963. 292 с.
13. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., Химия, 1967. 388 с.
14. Русанов А. И. — В кн.: Успехи коллоидной химии. М., Наука, 1963, с. 33—44.
15. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. Пер. с англ./Под ред. А. С. Ахматова. М., Гостехиздат, 1947, 550 с.
16. Adam N. K. — Proc. Roy. Soc., 1930, v. 126, № A802, p. 366—372, 526—541.
17. Bruun H. H. — Acta Chem. Scand., 1955, v. 9, № 2, p. 342—344.
18. Derwichtan D. G. The Chemistry of Fats and Other Lipids V. 2. London, Interscience, 1954. 193 p.
19. Harkins W. D. The Physical Chemistry of Surface Films. New York, Reinhold Publ., 1952. 413 p.
20. Harkins W. D. — J. Chem. Phys. 1933, v. 1, p. 852—862; 1935, v. 3, p. 692—698.
21. Cook H. D., Ries H. E. — J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, № 2, p. 501; Ries H. E., Kimball W. A., — J. Phys. Chem., 1955, v. 59, № 1, p. 94.
22. Gaines G. L. Insoluble Monolayers at Liquid—Gas Interfaces. New York, Interscience, 1966, 386 p.
23. Абрамзон А. А. — ЖФХ, 1978, т. 52, № 4, с. 928—932.
24. Ries H. E., Walker D. C. — J. Coll. Sci., 1961, v. 16, № 4, p. 361—374.
25. Harkins W., Fzaser T., Boyd E. — J. Chem. Phys., 1940, v. 8 № 12, p. 954—965.
26. Абрамзон А. А., Абрамова Н. В. — Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 1974, т. 16, № 1, с. 52—55.
27. Абрамзон А. А., Абрамова Н. В. — ЖФХ, 1975, т. 49, № 2, с. 416—421.
28. Smith T. J. — Coll. a. Interf. Sci., 1967, v. 23, № 1, p. 27—35.
29. Огарев В. А. — Коллоидн. ж., 1971, т. 32, № 5, с. 703—707.
30. Boud G. E., — J. Phys. Chem., 1958, v. 62, № 5, p. 536—541.
31. Goddard E. D., Ackilli J. A. — J. Coll. Sci., 1963, v. 18, № 6, p. 585—595.
32. Абрамзон А. А. — ЖФХ, 1974, т. 48, № 2, с. 391—396.
33. Абрамзон А. А. — Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 1977, т. 20, вып. 11, с. 1659—1661.
34. Tajima K., Iwahashi M., Sasaki T. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 3251.
35. Sally D. J., Weith A. J., Argyle A. e. a. — Proc. Roy. Soc., 1950, v. A203, № 1072, p. 42—55.
36. Davies J. T. — Trans. Faraday Soc., 1952, v. 48, p. 1052—1061.
37. Хатчинсон Е. — В кн.: Мономолекулярные слои. М., ИЛ, 1956, с. 187—202.
38. Rehbinder P. — Biochem. Z., 1927, Bd. 187, № 13, S. 19—36.
39. Hutchinson E., Rendall D. — J. Coll. Sci., 1952, v. 7, № 1, p. 151—165.
40. Cockbain E. G. — Trans. Faraday Soc., 1954, v. 50, № 8, p. 874—881.
41. Haydon D. A., Phillips J. N. — Ibid., 1958, v. 54, № 5, p. 698—704.
42. Rehbinder P. — Z. phys. Chem., 1924, Bd. 111, № 1—2, S. 448—464.
43. Butler J. A. V. — Proc. Roy. Soc., 1932, v. A135, p. 348—375.
44. Cassel H., Formstecher M. — Koll. Z., 1932, Bd. 61, № 1, S. 18—26.
45. Locher J., Stiebel F. — Z. phys. Chem., 1930, Bd. A147, № 1—2, S. 401—435.
46. Абрамова Н. В. — Автореф. канд. дисс. Л., ЛХФИ, 1972.

47. Таубман А. Б., Буриштейн С. И. — Коллоидн. ж., 1945, т. 20, № 5, с. 538—545.
48. Абрамзон А. А., Малахова Е. Е. — Там же, 1968, т. 30, № 4, с. 475—479.
49. Коковский И. А. — Труды Ин-та горного дела АН СССР, 1956, т. 3, с. 255—289.
50. Петров А. А., Позднышев Г. Н. — Коллоидн. ж., 1966, т. 28, № 6, с. 858—864.
51. Позднышев Г. Н., Петров А. А. — Там же, 1967, т. 29, № 4, с. 569—576.
52. Малахова Е. Е., Абрамзон А. А. — ДАН СССР, 1968, т. 180, № 5, с. 1157—1160.
53. Ward A. Surface Chemistry. London, Butterworths, 1949. 300 p.
54. Jasper Y. J., van Dell R. D. — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 2, p. 481—485.
55. Перепелкина В. Н., Абрамзон А. А. — В кн.: Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах. Л., Изд. ЛГУ им. А. А. Жданова, 1972, с. 95—98.
56. Vochten R., Petre G. — J. Coll. a. Interf. Sci., 1973, v. 42, № 2, p. 320—327.
57. Кочурова Н. Н., Свеченков Ю. А., Русанов А. И. — Коллоидн. ж., 1974, т. 36, № 3, с. 569—571.
58. Де Грот С. Р. Термодинамика необратимых процессов: М., Гостехиздат, 1956. 280 с.
59. Жуховицкий А. А., Григорян В. А., Михалик Е. — ДАН СССР, 1964, т. 155, № 2, с. 392—394.
60. Фрумин Г. Т., Островский М. В., Абрамзон А. А. — ЖПХ, 1967, т. 40, № 6, с. 1328—1335.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

ВВЕДЕНИЕ

Как указано выше, все ПАВ делятся на два класса: коллоидные, или мицеллярнорастворимые, и неколлоидные, или молекулярнорастворимые. Первое применение ПАВ нашли в качестве моющих средств, эмульгаторов и пенообразователей. Замечено, что в данных процессах хорошо «работают» мицеллообразующие ПАВ, вследствие чего их раньше даже называли полноценными. В настоящее время использование ПАВ значительно расширилось. Представленная ниже схема показывает, насколько разнообразно применение ПАВ в самых различных отраслях народного хозяйства.

Коллоидные ПАВ применяют в качестве стабилизаторов дисперсных систем и моющих средств, неколлоидные — в качестве диспергаторов и пленкообразователей. Однако такое деление нестрогое, так как в некоторых случаях неколлоидные ПАВ применяют как соэмульгаторы или стабилизаторы малоустойчивых пен, а в других — коллоидные как пленкообразователи. Из приведенных данных видно, что области применения как коллоидных, так и неколлоидных ПАВ весьма широки:

Процессы, обусловленные коллоидными (мицеллообразующими) ПАВ

Стабилизация эмульсий
Пенообразование (стабильные пены)
Солюбилизация
Моющее действие
Нефтеотдача

Процессы, обусловленные неколлоидными ПАВ

Гидрофобизация
Ингибирование коррозии
Антифрикционное действие
Образование нестабильной пены
Пеногашение
Регулирование роста кристаллов
Гашение волн и турбулентностей
Замедление испарения
Сборка нефти
Стабилизация суспензий в органических жидкостях

Процессы, в которых применяются оба класса ПАВ

Флотация
Смачивание
Антистатическое действие
Понижение прочности
Деэмульгирование
Диспергирование

С х е м а основных применений ПАВ по отраслям производства

Химическая промышленность	Нефтедобыча и нефтепереработка	Легкая промышленность, текстильная, кожевенная, бытовая химия	Металлургия и машиностроение	Горное дело. Буровая техника и геология
<p>Пленкообразователи</p> <p>Снижение липкости каучука, обеспечение равномерного крашения, гидрофобизация бумаги</p> <p>Диспергаторы</p> <p>Улучшение смешения резины, диспергирование пигментов, дробление каучуков</p> <p>Смачиватели</p> <p>В производстве резины</p> <p>Стабилизаторы эмульсий</p> <p>Полимеризация в эмульсиях, получение латексов каучука, грануляция продуктов</p> <p>Пенообразователи</p> <p>Получение пенопластов, пеногашение в различных производствах</p> <p>Флотоагенты</p> <p>Флотация солей и руд</p>	<p>Ингибиторы коррозии</p> <p>Деземальгатор сырой нефти</p> <p>Мощные агенты</p> <p>Отмывка танкеров, в нефтогаде для облегчения откачки нефти по трубопроводам</p> <p>Антистаты</p> <p>Эмульгаторы</p> <p>Жирование мехов, кож и тканей; бытовые эмульсии</p> <p>Мощные средства</p>	<p>Аэрозоли</p> <p>В бытовой химии</p> <p>Гидрофобизаторы</p> <p>Обработка тканей и других поверхностей</p> <p>Смачиватели</p> <p>В производстве кож, мехов, тканей; прогрева крашения</p>	<p>Пленки</p> <p>Электролитическое покрытие поверхностей, флюсы при пайке металлов</p> <p>Смазки</p> <p>Ингибиторы коррозии</p> <p>Самостоятельные и в составе смазок</p> <p>Диспергаторы</p> <p>При обработке металлов</p> <p>Эмульгаторы СОЖ *</p> <p>При резании металлов, штамповке</p> <p>Флотоагенты</p> <p>Мощные агенты</p>	<p>Диспергаторы</p> <p>При бурении пород</p> <p>Эмульгаторы</p> <p>Промывные эмульсии и СОЖ</p> <p>Мощные агенты</p> <p>Промывка стенок скважин перед цементированием колодца</p> <p>Флотоагенты</p> <p>Пенообразователи</p> <p>Для борьбы с угольной пылью</p>

Строительная техника и защита строений	Сельское хозяйство	Пищевая промышленность	Медицина, фармация, косметика	Биология
<p>Пленкообразователи и гидрофобизаторы Придание водоотталкивающих свойств цементам и почвам</p> <p>Диспергаторы Улучшение смешения компонентов в производстве кирпичей</p> <p>Регуляторы роста кристаллов В производстве цемента, кирпичей и т. д.</p> <p>Пенообразователи Получение пенобетона, алебастра; пожарные пены</p> <p>Эмульгаторы Битумные эмульсии, пожарные эмульсии</p>	<p>Аэрозоли Опрыскивание инсектофунгицидами</p> <p>Пленкообразователи и гидрофобизаторы Антисележиватели удобрений, кондиционаторы почв</p> <p>Эмульгаторы Покрытые парафинными пленками овощей и фруктов, эмульсии фунгицидов</p>	<p>Пленкообразователи Смазывание форм для предотвращения черствления хлеба</p> <p>Регуляторы роста кристаллов В производстве мороженого</p> <p>Эмульгаторы В производстве маргарина, искусственного молока, майонеза и других продуктов</p>	<p>Смазочные Улучшение растекания лекарственных форм</p> <p>Эмульгаторы В производстве кремов, лекарственных форм; эмульсии для внутривенного применения (жировые)</p> <p>Стабилизаторы Суспензии лекарств</p> <p>Пеногасители Промышленность микробиологического синтеза</p> <p>Мощные агенты Очищающие составы</p> <p>Антибактерициды Солюбилизаторы Переведение лекарств в растворимую форму</p>	<p>Биомембраны, пленки Стабилизаторы природных эмульсий (молока, хиломикронов, латексов, каучука)</p>

* СОЖ — смазочно-охлаждающие жидкости.

В одной книге невозможно охватить все области применения ПАВ. В данной части в главе 3 исследовано применение коллоидных ПАВ как стабилизаторов эмульсий и пен, а в главе 4 рассмотрено применение неколлоидных ПАВ в качестве пленкообразователей в процессах смазки, смачивания и замедления испарения. Особняком стоят высокомолекулярные ПАВ, свойства и применение которых своеобразны и в них трудней устанавливать взаимосвязь структура—свойства—применение, поэтому в главе 5 они рассмотрены с несколько других позиций.

ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА КАК СТАБИЛИЗАТОРЫ ЭМУЛЬСИЙ И ПЕН

РОЛЬ ЭМУЛЬСИЙ И ПЕН

Из многочисленных областей применения ПАВ эмульсии и пены — одна из главных. Обусловлено это не только тем, что они являются весьма распространенными реальными системами, но и их важной ролью в некоторых производственных процессах. Например, такие процессы, как флотация, моющее действие, смазка, включают как стадию эмульгирование и пенообразование.

Эмульсии получили самое широкое распространение в разнообразных областях народного хозяйства: производстве лекарственных форм, нефтеперерабатывающей, текстильной, пищевой, кожевенной промышленности, аэродромном и дорожном строительстве, сельском хозяйстве и т. д. Производство некоторых пластических масс и каучуков включает процессы, протекающие в эмульсионных системах. Такие важные в химической технологии процессы, как нитрование, сульфирование, экстракция, осуществляются в эмульсиях.

Не менее важными в жизни человека и в технике являются пены. Их используют при производстве самых различных веществ, при тушении пожаров, в медицине.

Обширное применение этих систем обусловило поток работ по исследованию их образования, устойчивости и других свойств. Несмотря на это многие вопросы в теории эмульсий и пен остаются неясными.

Для получения устойчивых эмульсий и пен необходимы стабилизирующие вещества, в подавляющем большинстве случаев поверхностно-активные. В вопросе о механизме их стабилизирующего действия отсутствует единая точка зрения, нет также стандартизованных методик оценки эмульгирующей и пенообразующей способности ПАВ.

Поверхностной активностью обладают многие органические соединения, но далеко не все ПАВ являются эффективными стабилизаторами эмульсий и пен. Необходимо разработать методы, по которым можно предсказать, какие ПАВ и насколько эффективно стабилизируют дисперсные системы.

ВИДЫ УСТОЙЧИВОСТИ ЭМУЛЬСИЙ

Эмульсии — термодинамически неустойчивые системы, обладающие значительной свободной энергией. Исключение составляют самоэмульгирующиеся системы с низким межфазным натяжением. Поэтому вопросы повышения устойчивости являются основными при изучении эмульсий.

Обычно выделяют три вида устойчивости: 1) седиментационная (кинетическая); 2) коагуляционная (агрегативная); 3) по отношению к коалесценции.

Седиментация — всплывание или оседание капелек дисперсной фазы. Этот процесс приводит к образованию слоя концентрированной эмульсии («сливок») и происходит только в разбавленных эмульсиях.

Коагуляция, или флокуляция, — образование агрегатов частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды.

Коалесценция — слияние мелких капель в крупные с конечным выделением вещества дисперсной фазы в гомогенный слой. Таким образом происходит разрушение эмульсии. Процесс коалесценции имеет место как в разбавленных, так и в концентрированных эмульсиях. Показано [1], что защитное действие ПАВ по отношению к коалесценции может иметь как минимум два различных механизма.

Коагуляция эмульсий экспериментально исследована слабо, так как до последнего времени отсутствовали надежные методы изучения этого процесса. Зато теория коагуляции дисперсных систем разработана обстоятельно. Это так называемая теория ДЛФО (Дерягина—Ландау—Фервея—Овербека) [2].

Необходимо отличать коагуляцию эмульсий, стабилизированных низкомолекулярными ПАВ, от слияния эмульсионных оболочек высокомолекулярных ПАВ из-за переплетения цепей*.

Рассмотрим факторы, определяющие процессы седиментации и коалесценции эмульсий, и влияние на них свойств и структуры ПАВ. Для этого сравним устойчивость разбавленных и концентрированных эмульсий, стабилизированных ПАВ различных классов и свойств.

Для определения устойчивости к седиментации разбавленных эмульсий строили [3] графики зависимости высоты столба (Δh) отслоившейся непрерывной фазы от времени τ (рис. 3-1). Устойчивость эмульсии пропорциональна котангенсу угла наклона (φ) линии к оси абсцисс.

В табл. 3-1 приведены результаты исследования [3] седиментации 5%-ных эмульсий четыреххлористого углерода в воде. Нестабилизированные эмульсии и с добавкой октанола показы-

* Нередкой ошибкой исследователей является суждение о коагуляции по уменьшению числа капель, к чему приводит и коалесценция, которая принципиально отличается от коагуляции и определяется другими закономерностями.

вают чрезвычайно низкую устойчивость. Эмульсии, стабилизированные ОП-17 и ПЭГ-400, устойчивы по отношению к седиментации. Ионогенные эмульгаторы (табл. 3-2) при низких концентрациях и высоком ζ -потенциале (рис. 3-2) образуют седиментационно неустойчивые эмульсии, а при высоких концентрациях и низком ζ -потенциале — стабилизируют их. Это показывает отсутствие зависимости седиментационной устойчивости от электрокинетического потенциала. Исследуемые эмульсии имели средний диаметр капли больше микрона.

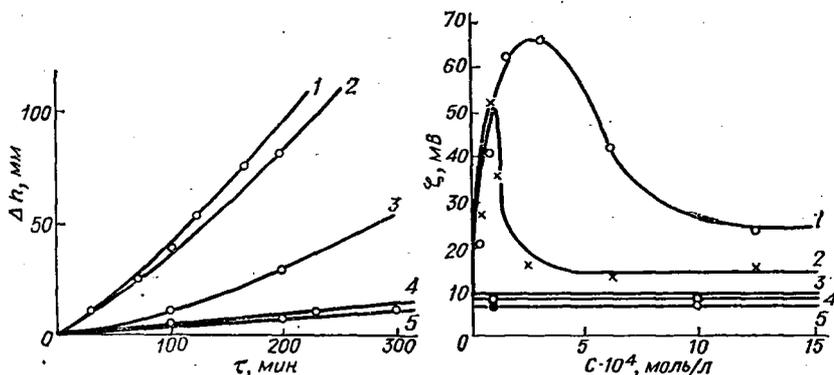


Рис. 3-1. Зависимость седиментационной устойчивости эмульсий от типа эмульгатора: 1 — нестабилизированная эмульсия; 2 — 0,07 моль/л октанола; 3 — 0,03 моль/л каприлата калия; 4 — $0,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л ПЭГ-400; 5 — 0,001 моль/л миристата калия.

Рис. 3-2. Зависимость ζ -потенциала от типа и концентрации эмульгатора: 1 — миристат калия; 2 — каприлат калия; 3 — нестабилизированная эмульсия; 4 — ПЭГ-400; 5 — ОП-17.

Латексы каучука (частицы высоковязкого вещества) могут стабилизироваться ненасыщенными адсорбционными слоями [4]. Размер частиц латекса на порядок меньше, чем эмульсий, т. е.

ТАБЛИЦА 3-1. Зависимость электрокинетического потенциала и устойчивости эмульсий четыреххлористого углерода в воде от концентрации неионогенных ПАВ

Эмульгатор	Концентрация эмульгатора $C \cdot 10^4$, моль/л	ζ -потенциал, мВ	ctg ϕ
Нестабилизированная эмульсия	—	8,0	1,8
Октанол	0,77	7,5	1,0
	3,85	7,5	2,2
Полиэтиленгликоль (ПЭГ-400)	0,005	8,0	20,0
	0,05	8,0	40,0
	0,5	8,0	40,0
Оксигетилированный нонилфенол (ОП-17)	0,11	7,0	3,5
	1,1	7,0	20,0
	11	7,0	50,0

средний диаметр — порядка десятых долей микрона. На частицы такого размера двойной ионный слой может оказывать стабилизирующее действие.

Из данных табл. 3-2 следует, что основное влияние ПАВ на процесс седиментации сводится к следующему. ПАВ понижают межфазное натяжение, что обуславливает более интенсивное диспергирование; получаются капли меньшего размера, которые седиментируют медленнее в соответствии с законом Стокса.

ТАБЛИЦА 3-2. Зависимость электрокинетического потенциала и устойчивости эмульсий четыреххлористый углерод+октан/вода от концентрации ионогенных ПАВ

Концентрация ПАВ, С · 10 ⁴ , моль/л	Средний диаметр капли, мкм	Каприлат калия		Мирилат калия	
		ζ-потенциал, мВ	ctg φ	ζ-потенциал, мВ	ctg φ
1,0	1,0	51,0	2,06	51,0	2,86
5,0	0,7	14,0	2,48	54,0	3,5
10,0	0,6	14,0	3,81	28,0	5,0
20,0	0,6	15,0	3,81	24,0	7,4
30,0	0,5	15,0	3,81	26,0	20,0
62,5	—	15,0	5,43	—	—

Седиментация монодисперсной эмульсии описывается уравнением

$$U = \frac{2gr^2(\rho_1 - \rho_2)}{9\eta_2}$$

где U — скорость седиментации; r — радиус частиц; ρ_1 и ρ_2 — плотности дисперсной и непрерывной фаз; η_2 — вязкость непрерывной фазы.

Это уравнение получено в предположении, что капельки эмульсии ведут себя как твердые шарики.

Для реальной эмульсии имеем [5]

$$U = \frac{2gr^2(\rho_1 - \rho_2)}{3\eta_2} \frac{\eta_1 + \eta_2}{3\eta_1 + 2\eta_2}$$

где η_1 — вязкость дисперсной фазы.

Скорость седиментации полидисперсной эмульсии выражается уравнением

$$U = \sum \frac{4}{3V} \pi r_i^3 n_i U_i$$

или

$$U = \sum \frac{8\pi}{27\eta_2 V} g n_i r_i^5 (\rho_1 - \rho_2)$$

где V — объем эмульсии; r_i — радиус i -й частицы; n_i — число частиц i -го размера; U_i — скорость седиментации i -й частицы.

Число частиц в непрерывной фазе на высоте h составляет [5]

$$n_h = n_2 \exp \left[-4\pi r_i^3 (\rho_1 - \rho_2) gh / 3RT \right] \quad (3-1)$$

где n_2 — предэкспоненциальный множитель.

Механизм защитного действия ПАВ по отношению к коалесценции иной, чем к седиментации. Устойчивые некоалесцирующие эмульсии получить на октанолe, каприлате калия и ПЭГ-400 не удастся, хотя последний и образует седиментационно устойчивые эмульсии, а мирилат калия и ОП-17 являются эффективными стабилизаторами по отношению к коалесценции.

Чтобы капли коалесцировали, им необходимо приблизиться на определенное расстояние и как бы пройти стадию коагуляции. Однако коагуляцию и коалесценцию определяют не одни и те же факторы, и они описываются различными уравнениями. Если коагуляция, очевидно, описывается теорией ДЛФО, то коалесценция — структурно-механическими свойствами адсорбционного слоя. Указанное различие можно объяснить тем, что энергия активации коалесценции значительно выше, чем процесса коагуляции. Так, высококонцентрированные эмульсии представляют собой принудительно полученную флокулу, причем капли настолько интенсивно сжаты, что оказываются деформированными. Однако эти эмульсии по устойчивости к коалесценции мало отличаются от концентрированных, в которых капли шарообразны и лишь слабо соприкасаются друг с другом.

В заключение отметим, что ПАВ оказывают двойное действие на эмульгирование. Во-первых, они способствуют диспергированию, а чем более дисперсна эмульсия, тем она кинетически более устойчива; во-вторых, ПАВ образуют защитные слои, препятствующие коалесценции.

На седиментационную устойчивость большее влияние оказывает диспергирование, хотя имеется зависимость и от агрегативной устойчивости. Если капли во время седиментации коалесцируют и укрупняются, то седиментация ускоряется. К необратимому разрушению эмульсии приводит лишь процесс коалесценции.

ЭМУЛЬГИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПАВ

Для характеристики ПАВ как эмульгатора необходимо определить следующие показатели [6]:

1. Устойчивость эмульсии, стабилизированной данным ПАВ.
2. Количество эмульсии, которое может быть стабилизировано данным ПАВ.

3. Условия (например, концентрация, температура), при которых ПАВ является стабилизатором. Следует оговориться, что температура, как правило, задается условиями применения эмульсии,

Устойчивость эмульсий к коалесценции

В общем случае стабилизирующая способность ПАВ зависит от геометрии молекулы и ее расположения на поверхности раздела фаз, энергетики поверхностного слоя, количества и концентрации ПАВ на поверхности. Рассмотрим механизм коалесценции и защитного действия ПАВ [6].

Согласно современным взглядам, разрушение эмульсии может происходить по двум причинам: коалесценции и молекулярной перегонки маленьких капелек в большие. Однако вторая причина, видимо, не является лимитирующей, так как известно [7], что в процессе хранения эмульсии «выживают» как раз мелкие капли, процентное содержание которых со временем увеличивается. Против заметного влияния молекулярной перегонки говорит тот факт, что эмульсии, стабилизированные разными ПАВ, имеют различную устойчивость, хотя ПАВ не оказывают влияния на давление насыщенного пара растворителей, взаимную растворимость фаз и на скорость перехода молекул через поверхность раздела жидкость—жидкость [8], что могло бы повлиять на скорость молекулярной перегонки.

Как и всякий кинетический процесс, коалесценция определяется движущей силой и сопротивлением. Разрушаются эмульсии и пены благодаря тому, что разделяющая фазы пленка стремится приобрести меньшую свободную энергию за счет сокращения поверхности. Как и свободная жидкость, прослойки между капельками эмульсии или пленки пены стремятся собраться в каплю. Следовательно, поверхностное натяжение и межмолекулярные силы создают тенденцию к коалесценции.

Препятствуют коалесценции силы, удерживающие молекулы ПАВ на поверхности раздела фаз (работа адсорбции), так как при коалесценции происходит десорбция ПАВ. Таким образом, работа адсорбции служит энергетическим барьером. Прямой зависимости между устойчивостью эмульсий и поверхностным натяжением не наблюдается вследствие того, что с понижением поверхностного натяжения уменьшается как движущая сила коалесценции, так и работа адсорбции в соответствии с формулами (2-18) и (2-19).

При приближении двух капель друг к другу защитный слой ПАВ должен предотвратить коалесценцию, не подпустив капельки на радиус действия поверхностных сил в жидкости ($\sim 10 \cdot 10^{-10}$ м), т. е. капельки не должны приблизиться друг к другу более чем на $\sim 20 \cdot 10^{-10}$ м. Следовательно: а) часть молекулы ПАВ, находящаяся в непрерывной фазе, с учетом двойного ионного слоя должна быть больше $20 \cdot 10^{-10}$ м; б) молекулы ПАВ должны прочно удерживаться на поверхности раздела фаз, т. е. не десорбироваться ни в одну из граничащих фаз; в) концентрация ПАВ на поверхности должна быть такой, чтобы не образовывались участки поверхности без защитного адсорбционного слоя. Это

возможно в случае практически предельной адсорбции, т. е. при $\Gamma \rightarrow \Gamma_m$.

Экспериментально найти минимальное значение толщины прослойки между капельками (δ_{\min}) затруднительно. Рассмотрим возможные методы оценки. Значение δ_{\min} , казалось бы, должно определяться из отношения объема непрерывной фазы ($V_{\text{непр}}$) к поверхности предельной высококонцентрированной эмульсии (S_{∞}):

$$\delta_{\min} = \frac{2V_{\text{непр}}}{S_{\infty}}$$

В действительности в междоузлиях толщина прослойки будет значительной, а в местах соприкосновения капель — меньше. Кроме того, в предельных высококонцентрированных эмульсиях прослойка между капельками определяется величиной молекулы эмульгатора и его концентрацией в непрерывной фазе, так как практически все молекулы ПАВ переходят в поверхностный слой, как будет показано ниже (см. табл. 3-5), и δ_{\min} определяется Γ_m и C .

Для получения минимальной толщины прослойки необходимо синтезировать высококонцентрированные эмульсии при большой концентрации эмульгатора, поскольку в процессе эмульгирования практически весь эмульгатор переходит в поверхностный слой. В реальных случаях минимальная прослойка не достигается, так как в ней остается излишнее количество растворителя.

Гораздо большую информацию можно получить при рассмотрении толщины так называемых «черных пленок». В настоящее время ведутся интенсивные исследования жидких пленок, находящихся между слоями другой жидкости или в воздухе [9—11]. Найдено, что в зависимости от природы ПАВ и вещества пленки толщина ее может изменяться от $20 \cdot 10^{-10}$ до $1000 \cdot 10^{-10}$ м. Шулудко [12] показано, что максимальная устойчивость черных пленок наблюдается при достижении предельной адсорбции ПАВ на межфазной поверхности. Этот же вывод подтвержден в более поздних работах. Для водных пленок, стабилизированных додецилсульфатом натрия в присутствии хлорида натрия, получены [13] следующие данные:

C_{NaCl} , моль/л	$\delta_{\min} \cdot 10^{-10}$, м
0,246	Пленка не образуется
0,260	43,0
0,300	44,8
0,350	44,6
0,450	45,3

Это, видимо, в настоящее время наименьшее значение толщин пленок в присутствии ионогенных ПАВ. В случае неионогенных ПАВ и углеводородных пленок между капельками воды толщина пленки достигает $20 \cdot 10^{-10}$ м. Данные табл. 3-3, заимствованные

из книги Зонтага и Штрэнге [10], показывают, что в пределе толщина прослоек между капельками достигает удвоенной длины молекулы ПАВ при высокой концентрации ПАВ в объеме. Толщина пленок, стабилизированных ионогенными ПАВ, больше, так как сказывается влияние двойного ионного слоя.

ТАБЛИЦА 3-3. Толщина черных углеводородных пленок, находящихся между каплями воды [10]

ПАВ	Углеводород	Электролит в воде	$\delta_{\min} \cdot 10^{-1}$, м
Динизтридецилцитрат	Октан	KCl	30
Монобрасидат сорбита	»	NaCl	56
Моноглицерид олеиновой кислоты	»	NaCl	41
	Ксилол		30
Монолаурат сорбита	Декан	NaCl	31
Моноолеат сорбита	Октан	KCl	39
	Ксилол	KCl	28
Монопальмитат сорбита	Декан	NaCl	42
Холестерин	Октан	KCl	23

Второе условие предотвращения коалесценции, а именно: молекулы ПАВ не должны десорбироваться ни в одну из фаз, будет выполняться, когда потеря энергии при десорбции молекулы в любую из фаз будет значительной. Активационный барьер десорбции молекул с поверхности (ΔE) можно принять равным наименьшему значению работы адсорбции (из органической или из водной фаз; рис. 3-3).

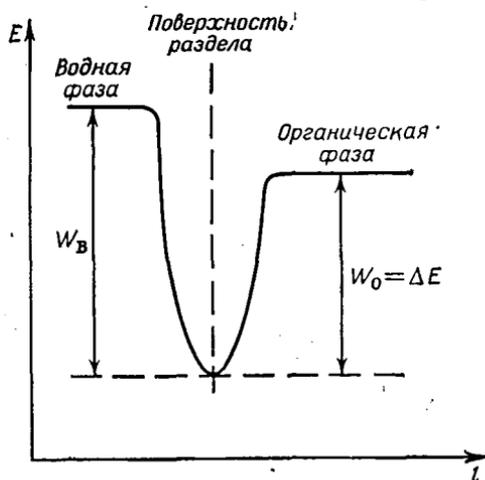


Рис. 3-3. Схема энергетического состояния молекулы ПАВ на межфазной поверхности и в объемах фаз.

Анализ экспериментальных данных (табл. 3-4) показывает, что для получения устойчивых эмульсий значение работы адсорбции ПАВ, определенной по каждой из граничащих фаз, должно быть не ниже определенного минимального значения W_{\min} , которое равно примерно 17 кДж/моль.

Устойчивые эмульсии бензола и толуола дают оксиэтилированные алкилфенолы (ОП), содержащие 7 и более оксиэтиленовых групп. По данным работы Петрова и Позднышева [15], для ОП-7 при адсорбции из органической фазы $W = 20,1$ кДж/моль.

Отметим случай, когда ПАВ стабилизируют эмульсии лишь в присутствии добавок. Например, как видно из данных табл. 3-4, с помощью октилсульфоната натрия АС-8 получить устойчивую эмульсию не удастся ($W = 15,5$ кДж/моль) и только при введении 5–10% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ они становятся стабильными ($W \approx 18,5$ кДж/моль).

Согласно третьему условию предотвращения коалесценции, вся межфазная поверхность должна быть покрыта молекулами ПАВ, что достигается при определенной концентрации его в объеме.

Характеристикой степени насыщенности адсорбционного слоя является отношение Γ/Γ_m , которое при мономолекулярной адсорбции стремится к единице. В работе [6] Γ/Γ_m рассчитывали для двух вариантов.

1. По уравнению Лэнгмюра

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m C_0}{C_0 + \alpha} \quad (3-2)$$

отражающему возможность образования первых устойчивых капель эмульсии, когда на межфазную поверхность из объема непрерывной фазы ушло незначительное число молекул эмульгатора. Постоянную Лэнгмюра α находили по изотерме поверхностного натяжения.

2. Для предельной высококонцентрированной эмульсии по уравнению

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{\alpha}{\Gamma_m} + \frac{C_0}{\Gamma_m} + S_{\Pi} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha}{\Gamma_m} + \frac{C_0}{\Gamma_m} + S_{\Pi}\right)^2 + 4 \frac{C_0 S_{\Pi}}{\Gamma_m}} \quad (3-3)$$

полученному подстановкой значения $C_{\text{ост}}$ из уравнения

$$C_{\text{ост}} = C_0 - \Gamma S_{\Pi}$$

(где $C_{\text{ост}}$ — равновесная концентрация в объеме воды после эмульгирования; S_{Π} — площадь межфазной поверхности эмульсии) в уравнение Лэнгмюра и решением его относительно Γ/Γ_m .

При сопоставлении значений Γ/Γ_m , рассчитанных по уравнениям (3-2) и (3-3) и приведенных в табл. 3-4, видно, что эмульсии образуются и существуют только при $\Gamma/\Gamma_m = 0,9 + 1,0$, т. е. при наличии на поверхности капель насыщенного адсорбционного слоя.

Этот факт подтверждается также при сопоставлении значений S_{∞} (табл. 3-5), рассчитанных по уравнению

$$S_{\infty} = \frac{(C_0 - C_{\text{ост}}) V_{\text{непр}}}{\Gamma_m} \quad (3-4)$$

и экспериментально найденных по данным дисперсионного анализа.

ТАБЛИЦА 3-4. Зависимость устойчивости эмульсий толуола, стабилизированных различными ПАВ, от работы адсорбции из водной фазы и поверхностной концентрации [6, 14]

ПАВ	Концентрация ПАВ до эмульгирования, С ₀ , моль/л	W _в , кДж/моль	Г/Г _т по уравнению (3-2)	Г/Г _т по уравнению (3-3)	Характеристика эмульсии
Каприлат калия		12,1			Не образуется
Капринат калия	1,0	16,3	1,0	0,96	Расслоились на 2-е сутки
	0,50		1,0	0,93	
	0,25		1,0	0,87	
Лаурат калия	1,0	18,8	0,99	0,99	Устойчивые
	0,10		0,98	1,0	
	0,075		0,98	0,97	Расслоились на 2-е сутки
	0,03		0,96	1,1	
	0,02	0,93			
Мирилат калия	0,75	21,4	0,99		Устойчивые
	0,50		0,99		
	0,25		0,98		
	0,10		0,95		
	0,05		0,91		
Пальмитат калия	0,50	23,4	0,99		»
	0,25		0,99		
	0,10		0,98		
	0,05		0,96		
Олеат калия	0,66	24,0	1,0	0,95	»
	0,49		1,0	1,0	
	0,32		1,0	0,99	
	0,16		1,0	0,98	
	0,033		0,99	0,99	
Гексилсульфонат натрия		12,6			Не образуется
Октилсульфонат натрия		15,5			Неустойчивая
Децилсульфонат натрия	0,41	18,8	1,0	1,0	Устойчивые
	0,20		1,0	0,99	
	0,04		0,99	0,98	
Додецилсульфонат натрия	0,50	26,0	1,0	1,0	»
	0,25		1,0	1,0	
	0,10		1,0	0,99	
	0,05		1,0	0,99	
	0,025		0,98	0,97	
Гептилтриметиламмоний иодид		12,6			Не образуется
Нонилтриметиламмоний иодид		17,2			Неустойчивая
Лаурилтриметиламмоний хлорид	0,10	24,3	0,98		Устойчивые
	0,01		0,98		
Цетилтриметиламмоний бромид	0,10	33,9	0,99		»
	0,01		0,99		
Октадецилтриметиламмоний бромид	0,10		36,0	0,99	
	0,02	0,99			

Примечание. Все эмульсии получены из 1 мл водного раствора эмульгатора.

ТАБЛИЦА 3-5. Значения S_{∞} различных эмульсий

ПАВ	Система	Концентрация ПАВ до эмульгирования в непрерывной фазе C_{∞} , моль/л	Объем предельной высокой концентрации эмульсии, $V_{\infty} \cdot 10^{-6}$, м ³	S_{∞} , м ³	
				экспериментальное	рассчитанное
Капринат калия	Толуол — вода	1,00	114	121	125,0
		0,75	100	107	94,0
		0,50	82	70	62,5
	Гептан—вода	1,00	130	109	125,0
		0,75	100	99	94,0
		0,50	79	56	62,5
		0,25	60	32	31,2
		1,00	111	108	125,0
		0,50	102	67	62,5
Лаурат калия	Толуол—вода	0,25	90	40	31,2
		0,10	62	9	12,5
		0,05	31	5,5	6,2
	Гептан—вода	1,00	114	114	125,0
		0,50	90	69	62,5
		0,25	73	35	31,2
		0,10	54	11	12,5
		0,05	31	6,8	6,2
		0,50	130	58	62,5
Тридеканат калия	Толуол—вода	0,25	108	40	31,2
		0,50	95	69	62,5
		0,25	65	35	31,2
	Гептан—вода	0,10	45	14	12,5
		0,05	31	6,1	6,2
		0,75	108	91	94,0
		0,50	132	62	62,5
		0,25	81	23	31,2
		0,10	68	11	12,5
Миристат калия	Толуол—вода	0,05	33	6,8	6,2
		0,75	92	82	94,0
		0,50	92	66	62,5
	Гептан—вода	0,25	75	36	31,2
		0,05	30	10	6,2
		0,50	104	52	62,5
		0,25	83	32	31,8
		0,10	59	13	12,5
		0,05	38	5	6,2
Пальмитат калия	Толуол — вода	0,50	105	68	62,5
		0,25	76	28	31,2
		0,05	36	7	6,2
	Гептан—вода	0,46	150	70	77,0
		0,46	150	64	77,0
		0,40	163	63	80,0
		0,20	103	25	40,0
		0,04	27	3,7	8,0
		0,04	27	3,7	8,0

ПАВ	Система	Концентрация ПАВ до эмульгирования в непрерывной фазе C_0 , моль/л	Объем предельной высокой концентрации эмульсии, $V_{\infty} \cdot 10^{-3}$, м ³	S_{∞} , м ³	
				экспериментальное	расчитанное
Додecilсульфонат натрия	Толуол—вода	0,50	99	92	100,0
		0,25	80	50	50,0
		0,10	61	22	20,0
		0,05	42	10	10,0
		0,025	31	5,0	5,0
		0,50	148	110	100,0
	Гептан—вода	0,25	79	45	50,0
		0,10	60	25	20,0
		0,05	38	9	10,0
		0,025	22	4,8	5,0

Примечание. При использовании октилсульфоната натрия в системе толуол — вода эмульсия расслоилась через 2 ч, в системе гептан — вода — через сутки.

На основании рассмотренных факторов можно перейти к количественной оценке устойчивости эмульсий.

Естественной характеристикой устойчивости эмульсии является константа скорости коалесценции (K), рассчитанная по уравнению второго порядка *

$$K = \frac{x}{\tau n_0 (n_0 - x)} \quad (3-5)$$

где n_0 — начальное число капель; x — число коалесценций ко времени τ .

В зависимости от дисперсности системы коалесценция имеет разный механизм. При этом значения K могут оставаться постоянными или изменяться во времени. Константа скорости коалесценции будет неизменной [6], если при коалесценции между крупной каплей и соседними мелкими максимум диспер-

* Грищенко [16] показал второй порядок уравнения (3-5) на жировых шариках молока. При проверке на строго монодисперсных эмульсиях установлено [6], что коалесценция описывается уравнением второго порядка, о чем свидетельствует линейность зависимости $(n/x - 1)$ от $1/\tau$ и криволинейность зависимости $\lg n/(n - x)$ от τ . Дополнительным подтверждением является установление обратно пропорциональной зависимости периода полураспада от объема эмульсии [18].

При исследовании коалесценции за малые промежутки времени прямолинейные зависимости можно получить в координатах, соответствующих как первому, так и второму порядку. Поэтому, чтобы убедиться в правильности результатов, исследование лучше проводить от начала и до конца коалесценции.

Второй порядок уравнения (3-5) является естественным, так как капли коалесцируют попарно.

сионных кривых практически не сдвигается [17]. В случае сдвига во времени максимума дисперсионных кривых K изменяется, повышаясь при укрупнении капель и понижаясь при их уменьшении.

Адсорбционные слои ПАВ предотвращают коалесценцию. Чем прочнее молекулы ПАВ удерживаются на поверхности и чем насыщеннее адсорбционный слой, тем устойчивее эмульсия. Кроме того, устойчивость зависит от размера капелек [18]. Следовательно, K является функцией следующих основных параметров: минимальной работы адсорбции (W_{\min}), концентрации

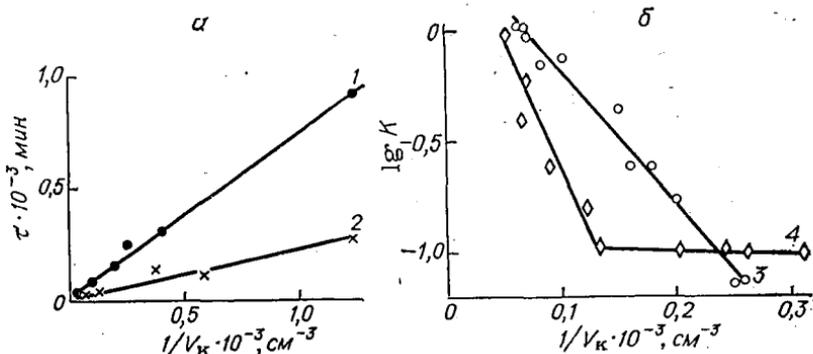


Рис. 3-4. Зависимость τ (а) капель CCl_4 , стабилизированных поливиниловым спиртом (1) и лаурилсульфатом натрия (2), и K (б) эмульсий CCl_4 , стабилизированных лаурилсульфатом натрия (3) и олеатом калия (4), от объема элементарной капли (V_k).

ПАВ (C), температуры (T) и объема капель эмульсии (V_k) [6]

$$K = Z \exp(-\Delta E/RT)$$

где $\Delta E = f(W_{\min}, \Gamma/\Gamma_m, V_k, T)$.

Явный вид функции найден [19] экспериментально. Определялась зависимость K от каждого параметра. Получены прямые зависимости $\lg K$ от $1/T$, $1/V_k$, $C/(C + \alpha)$ (рис. 3-4—3-6). Тогда уравнение для константы скорости коалесценции можно записать в виде

$$K = Z \exp \left\{ - \frac{W_{\min} [C/(C + \alpha)]}{RT} - \frac{a}{V_k} \right\} \quad (3-6)$$

где a — коэффициент, являющийся функцией геометрии молекулы ПАВ и коэффициента распределения (см. стр. 172).

Зависимость K от V_k объясняется тем, что чем больше капли, тем больше поверхность пленки между ними и выше тенденция к коалесценции.

Подробнее следует остановиться на зависимости K от W_{\min} . Как видно из рис. 3-7, устойчивость эмульсий, стабилизированных щелочными солями карбоновых кислот, возрастает до определенного предела, а затем понижается (так называемый максимум Донана). До достижения максимума зависимость $\lg K$ от

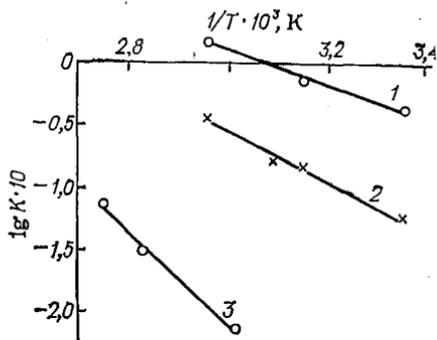


Рис. 3-5. Зависимость K от $1/T$ для монодисперсных эмульсий:

1 — CCl_4 в 0,1 М водном растворе каприлата калия; 2 — CCl_4 в 0,0075 М водном растворе олеата натрия; 3 — бромбензола в 0,0005 М водном растворе лаурилсульфата натрия.

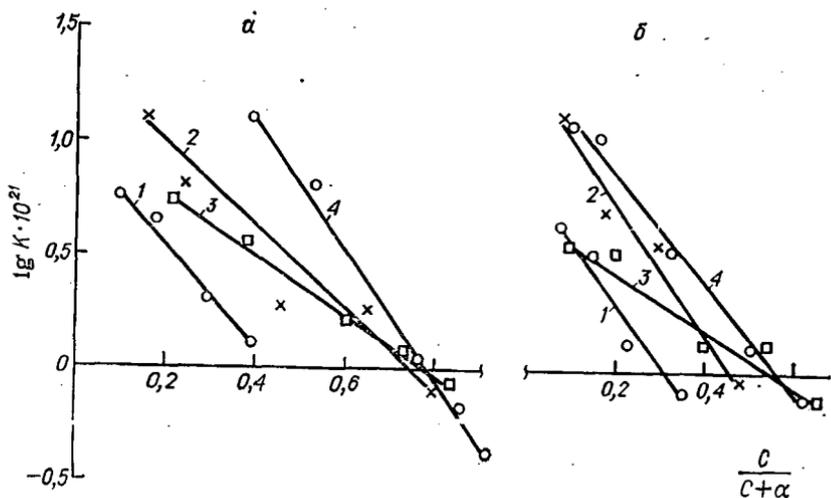


Рис. 3-6. Зависимость K от C предельных эмульсий гептана (а) и толуола (б), стабилизированных калиевыми солями карбоновых кислот:

1 — капринат; 2 — лаурат; 3 — мирилат; 4 — пальмитат.

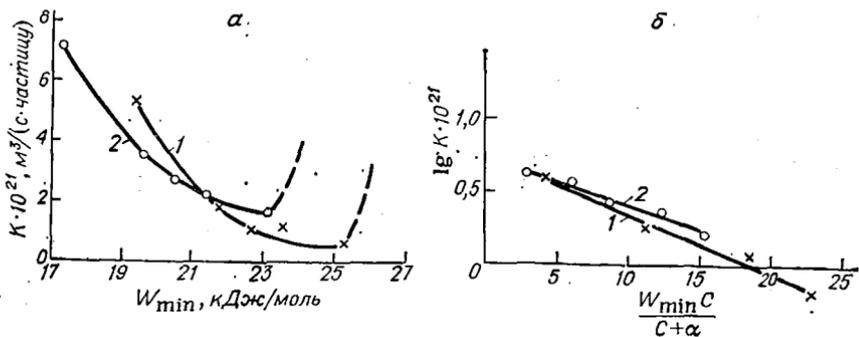


Рис. 3-7. Зависимость K от W в различных координатах для систем гептан—вода (1) и толуол—вода (2).

W_{\min} прямолинейна, и следовательно, на этом участке выполняется формула (3-6).

В уравнении (3-6) Z является функцией межфазного натяжения и представляет собой константу скорости коалесценции капель, не защищенных адсорбционным слоем (при $W \rightarrow 0$ имеем $Z = K$). Значение Z должно зависеть от свойств фаз, в первую очередь реологических. Устойчивость высококонцентрированных и концентрированных эмульсий слабо зависит от вязкости дисперсной фазы [20]. Так, изменение вещества дисперсной фазы от гексана до вазелинового масла практически не влияет на устойчивость (полярность этих веществ одинакова).

Вязкость непрерывной фазы имеет определяющее значение. В высоковязкой среде каплям трудно приблизиться друг к другу, они как бы «замурованы» в непрерывной фазе и вероятность их столкновения низка. При этом Z , а следовательно, и K низки. В высоковязкой непрерывной фазе эмульсия может быть устойчива и без стабилизаторов. Четко проявляется влияние вязкости непрерывной фазы в обратных эмульсиях, которые часто стабилизируются ПАВ при концентрациях, создающих высокую вязкость. Например, для стабилизации эмульсий воды в вазелине, вазелиновом масле и декане требуются концентрации ланолина 5, 19 и 40% соответственно, при этом достигается примерно одинаковая вязкость непрерывной фазы.

Существенное влияние вязкости непрерывной фазы обнаруживается при сравнении времени жизни капель [21]. Как видно из приведенных данных, увеличение концентрации полистирола, придающего толуолу высокую вязкость, оказывает слабое влияние на время жизни капель масла в воде и огромное — на время жизни капель воды в масле:

Органическая фаза	$\tau_{\text{м}}, \text{с}$	$\tau_{\text{в}}, \text{с}$
Толуол	17,7	—
Толуол с добавкой полистирола (%):		
1	15,0	4,5
5	18,1	32,9
10	19,8	190
15	35,2	473
20	34,2	590
Стирол	31,4	—

В работах Фриберга [22] показана связь между устойчивостью эмульсий и жидкокристаллическим состоянием вещества в эмульсии. Однако и в данном случае определяющим фактором оказывается высокая вязкость непрерывной (жидкокристаллической) фазы и низкое значение Z , а не специфическая роль жидкокристаллического состояния.

Остановимся на влиянии реологии поверхностных слоев на устойчивость эмульсий. Некоторые исследователи отмечают зависимость между вязкостными свойствами поверхностных слоев и устойчивостью эмульсий, другие не находят такой связи.

В табл. 3-6 представлены результаты исследования адсорбционных слоев поливиниловых спиртов различной степени ацетилирования, а также низкомолекулярных ПАВ — карбоновых кислот и их солей, полученные Громовым. Прочность структур ПАВ определяли с помощью вращающегося диска по методике Ребиндера — Трапезникова.

ТАБЛИЦА 3-6. Прочность поверхностных структур ПАВ на границах жидкость—газ и жидкость—жидкость

ПАВ			Угол закручивания диска поверхностного реометра, градусы		
название	содержание ацетатных групп, %	концентрация, %	в объеме водной фазы	на поверхности воздух—вода	на поверхности толуол—вода
Поливиниловый спирт	1,45	0,2	7	350	340
	4,4	0,1	3,5	720	270
	4,4	0,5	3,5	1440	450
	7,8	0,2	7	10	3
	8,8	0,2	0	0	0
	10,5	0,5	0	0	0
	14,6	0,2—1	0	0	0
	20,8	0,2—1	0	0	0
	33,0	0,2—1	0	0	0
Желатина	—	0,5	50	240	540
Стеариновая кислота	—	0,2	0	—	1200
Олеиновая кислота	—	0,2—0,5	0	0	0
Стеарат калия	—	0,5	50	240	630
Олеат калия	—	0,5	0	7	1

Из данных табл. 3-6 видно, что как в системе вода — воздух, так и в системе вода — толуол вязкость поверхностных слоев поливиниловых спиртов наблюдается только в случае низкоацетилированных производных. Все остальные производные не увеличивают вязкость поверхностных слоев, по сравнению с поверхностью чистой воды или границей толуол — вода, а также с объемной вязкостью воды.

Эти результаты подтверждаются независимыми опытами по передаче турбулентности через межфазную поверхность [8]. При массопереносе в системе жидкость — жидкость с плоской межфазной поверхностью (в диффузионной ячейке) скорость процесса зависит от интенсивности перемешивания, причем безразлично, какую из фаз перемешивать — органическую или водную, так как турбулентность передается через межфазную поверхность. Аналогичная картина наблюдается при массопереносе в присутствии ацетилированных поливиниловых спиртов с содержанием ацетатных групп выше 5%. В случае низкого содержания ацетатных групп (1,45%) происходит резкое замедление массопереноса при перемешивании одной из фаз и достичь преж-

ней скорости можно лишь при независимом перемешивании обеих фаз.

Как будет показано далее (см. стр. 261), высококонцентрированные эмульсии, стабилизированные ацетилованными и неацетилованными поливиниловыми спиртами, одинаково устойчивы. Идентичный результат получен с концентрированными эмульсиями (см. главу 5, стр. 262) — показано, что максимальное значение S_{∞} приходится на 18—20% ацетатных групп. Нижний предел концентрации ПАВ (C_c), при которой возможно эмульгирование, у ацетилованных поливиниловых спиртов ниже, чем у неацетилованных. Из заводской и лабораторной практики суспензионной полимеризации стирола (см. главу 5) известно, что при перемешивании, т. е. в неравновесных условиях, солвары (производственное наименование частично ацетилованных поливиниловых спиртов) лучше стабилизируют эмульсии, чем поливиниловые спирты.

Обобщая рассмотренные данные, следует сделать вывод, что поливиниловые спирты, образуя слои, обладающие поверхностной вязкостью, хуже стабилизируют эмульсии, чем их ацетатные производные, не показывающие сколько-нибудь заметных отличий в реологических свойствах от поверхностей чистой воды или границы раздела вода — толуол. Если бы устойчивость эмульсий определялась в основном реологическими свойствами поверхностных слоев, то ацетилованные поливиниловые спирты не могли бы выступать в качестве стабилизаторов. Следует отметить, что при исследовании эмульгирующих свойств поливиниловых спиртов в зависимости от их концентрации можно обнаружить взаимосвязь реологии и устойчивости эмульсий. Однако эти свойства являются лишь функцией одного и того же параметра — концентрации ПАВ.

Аналогичные выводы получаются при сопоставлении реологических свойств поверхностных слоев низкомолекулярных ПАВ с их эмульгирующими свойствами. В табл. 3-6 приведены значения угла закручивания диска поверхностного реометра при исследовании поверхностных слоев стеариновой и олеиновой кислот, стеарата и олеата калия. Из данных таблицы видно, что стеариновая кислота и ее соль обнаруживают поверхностную вязкость, в отличие от олеиновой кислоты и ее соли. Тривиален тот факт, что олеат калия — хороший эмульгатор, стеарат калия — плохой, а олеиновая и стеариновая кислоты не являются эмульгаторами.

ПАВ могут стабилизировать дисперсные системы, придавая им устойчивость, либо путем образования мономолекулярных адсорбционных слоев, препятствующих коалесценции, либо путем образования в непрерывной фазе вокруг капелек высоковязких растворов, препятствующих сближению капелек и как бы «замуровывающих» их в высоковязкой среде. Первый механизм характерен для коллоидных низкомолекулярных ПАВ типа мыл, а второй —

ТАБЛИЦА 3-7. Характеристика эмульгирующей способности эфиров пентаэритрита

Продукт		S_{∞} , м ² (C = 0,2 моль/л)	
		экспериментальная	рассчитанная по формуле (3-4)
Моноолеат	пентаэритрита	26,0	37
Моностеарат	»	0,57	28
Монопальмитат	»	1,3	30
Мономиристант	»	0,39	28
Монолаурат	»	0,48	30
Диолеат	»	45,0	62
Дистеарат	»	1,0	50
Дипальмитат	»	1,9	46
Димиристант	»	1,7	48
Дилаурат	»	1,4	54
Триолеат	»	5,8	86

для высокомолекулярных ПАВ и ПАВ, образующих в объеме непрерывной фазы студнеобразные структуры. К последним относятся обратные эмульсии, стабилизированные, например, ланолином.

Вещества первой группы стабилизируют эмульсии, создавая высокий энергетический барьер коалесценции W , а второй — понижая предэкспоненциальный множитель Z уравнения (3-6). Примерами ПАВ первой группы являются олеаты пентаэритрита, второй — эфиры пентаэритрита и предельных жирных кислот (табл. 3-7). Из данных таблицы видно, что с помощью эфиров предельных жирных кислот и пентаэритрита получают в небольшом количестве весьма устойчивые эмульсии, которые не расслаиваются более года, несмотря на крупнодисперсность. Эмульсии с использованием олеатов пентаэритрита получают в большом количестве (S_{∞} и V_{∞} велики), они мелкодисперсны, но менее устойчивы, чем эмульсии, стабилизированные эфирами предельных жирных кислот. При этом стабилизированным олеатами эмульсиям придают устойчивость мономолекулярные слои, так как экспериментальное значение S_{∞} близко к рассчитанному по формуле (3-4), полученной в предположении мономолекулярной предельной адсорбции.

Эфиры предельных жирных кислот и пентаэритрита стабилизируют поверхность в 10 раз меньшую, чем они могли бы стабилизировать при мономолекулярной адсорбции, что позволяет предположить образование структуры в объеме непрерывной фазы. Это подтверждается реологическими исследованиями [23].

Из анализа эмульгирующей способности эфиров пентаэритрита вытекает, что совместное применение эфиров олеиновой кислоты и предельных жирных кислот должно обусловить получение больших объемов высокодисперсной эмульсии благодаря моно-

и жирных кислот в ряду $C_{12}-C_{18}$ 60%-ные эмульсии ($C=0,05$ моль/л)

$K, м^3$ на число частиц в 1 с	устойчивость	$V_K \cdot 10^6, м^3$	$S, м^2$
$2,8 \cdot 10^{-25}$	$\tau_{1/2} = 75$ сут	1,1	19,2
	Более 12 мес	14	1,97
	» 9 мес	14,4	2,25
	То же	—	—
$5,4 \cdot 10^{-23}$	»	—	—
	$\tau_{1/2} = 3$ сут	3,8	8,5
	Более 12 мес	31,8	1,62
	То же	18,2	3,3
$2,6 \cdot 10^{-21}$	»	52,2	0,9
	»	90	0,88
	»	11,2	4,0
	$\tau_{1/2} = 2$ ч		

слоynomу механизму стабилизации эфирами олеиновой кислоты. Высокая устойчивость таких эмульсий обеспечивается вследствие структурирования непрерывной фазы эфирами предельных жирных кислот.

Исследование эмульгирующей способности смесей диолеата пентаэритрита с диолеатами пентаэритрита пальмитиновой, стеариновой, миристиновой кислот показывает, что стабилизирующее действие диолеата может быть значительно повышено добавлением димиристата (табл. 3-8). Оптимальными свойствами обла-

ТАБЛИЦА 3-8. Стабилизация эмульсий эфирами пентаэритрита и их смесями

Эфир пентаэритрита	Общее содержание эфиров в вазелиновом масле, моль/л	Характеристика 60%-ных эмульсий		
		диаметр капли $d_K \cdot 10^6, м$	$S, м^2$	устойчивость
Диолеат	0,05	2,2	7,0	$\tau_{1/2} = 3$ сут
Диолеат/димиристат в соотношении, %:				
80/20	0,05	3,9	1,4	$\tau_{1/2} = 5$ сут
60/40	0,05	1,1	16,2	Более 12 мес
40/60	0,05	1,8	4,8	» 12 »
20/80	0,05	3,1	5,4	» 12 »
Димиристат	0,05	3,0	1,1	» 9 »
Дистеарат	0,05	31,8	1,62	» 12 »
Диолеат, 50%/дистеарат, 50%	0,05	Нестабильная эмульсия		
Диолеат, 50%/дипальмитат, 50%	0,05	То же		

дает смесь диэфиров миристиновой и олеиновой кислот в отношении от 40/60 до 20/80. С дистеаратом и дипальмитатом диолеат стабильных эмульсий не образует.

Количество эмульсии, стабилизированное ПАВ

В настоящее время существует две характеристики количества эмульсии, получаемой с помощью определенного раствора ПАВ: максимальный объем эмульсии (V_{∞}) и максимальная межфазная поверхность эмульсии (S_{∞}). Однако V_{∞} — недостаточно объективная характеристика, так как зависит от метода получения эмульсии, а часто и от «руки» экспериментатора. При более интенсивном смещении фаз капли получаются мелкие, и при одном и том же количестве ПАВ V_{∞} будет меньше, чем при слабом перемешивании. При увеличении концентрации ПАВ поверхностное натяжение понижается, что приводит к возрастанию дисперсности. В связи с этим V_{∞} часто уменьшается, в то время как эмульгирующие свойства улучшаются.

S_{∞} является константой, не зависящей от внешних параметров. Однако одна и та же поверхность в эмульсии может реализоваться по-разному — в виде различных соотношений крупных и мелких капель. Размер капель зависит от метода получения эмульсии и служит характеристикой самой эмульсии, а не ПАВ, которое лишь косвенно может влиять на дисперсность посредством изменения межфазного натяжения.

Экспериментально показано (см. табл. 3-5), что S_{∞} не зависит от поверхностной активности ПАВ, а определяется предельной адсорбцией Γ_m и концентрацией ПАВ в системе. Объясняется это тем, что концентрацией ПАВ в объеме предельной эмульсии можно пренебречь, так как в силу высокой поверхностной активности практически все молекулы ПАВ переходят в поверхностный слой. Следовательно, значение S_{∞} можно определить по справедливой при всех концентрациях формуле (3-4), при этом всегда $C_0 \gg C_{\text{ост}}$.

S_{∞} не связана с устойчивостью эмульсии: при большом значении S_{∞} эмульсия может быть неустойчивой; и наоборот.

Если S_{∞} можно рассчитать, то дисперсность необходимо определять экспериментально, так как в настоящее время не существует теоретических методов ее предсказания.

Нижний предел концентрации ПАВ

Пределы концентрации, в которых ПАВ проявляет эмульгирующие свойства, необходимо знать при практическом использовании ПАВ, ибо ниже определенной концентрации ПАВ не только не проявляет эмульгирующих свойств, но и практически не понижает поверхностного натяжения. Наиболее показательна для характеристики ПАВ как эмульгатора концентрация, при которой оно начинает проявлять эмульгирующие свойства. Из данных

табл. 3-4 видно, что ПАВ являются истинными стабилизаторами эмульсий после достижения концентрации (C_e), при которой на поверхности капелек образуется предельный адсорбционный слой. Отсюда C_e можно определить по уравнению Лэнгмюра при условии $\Gamma/\Gamma_m \rightarrow 1$, т. е. $C_e = C_m$.

Однако при расчете по уравнению Лэнгмюра необходимо задаться соотношением Γ/Γ_m близким, но не равным единице, так как при $\Gamma/\Gamma_m = 1$ имеем $C_e/(C_e + \alpha) = 1$ и $C_e = \infty$.

Отношения Γ/Γ_m , при которых ПАВ стабилизирует эмульсии, для разных классов веществ различаются, но их значение всегда превышает 0,9.

Для неколлоидных ПАВ можно воспользоваться более простыми и точными методами определения концентрации C_e [24], используя выражение (2-19) при условии $C_e = C_m$:

$$C_m = \frac{\Gamma_m}{\delta} \exp\left(-\frac{W - \Delta\sigma/\Gamma_m}{RT}\right)$$

Практически во всех встретившихся нам случаях $W \gg \Delta\sigma/\Gamma_m$ ($\Delta\sigma/W\Gamma_m$ не более 0,1). Тогда

$$C_m = \frac{\Gamma_m}{\delta} \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) = \frac{\Gamma_m}{\delta} \exp\left(-\frac{W'n_c}{RT}\right) \quad (3-7)$$

где W' — работа адсорбции на одну метиленовую группу.

В этой формуле, как показано в предыдущей главе, в случае неколлоидных ПАВ все величины можно рассчитать теоретически.

На рис. 3-8 приведена зависимость C_m гомологического ряда аминов, кислот, спиртов от числа атомов углерода в цепи.

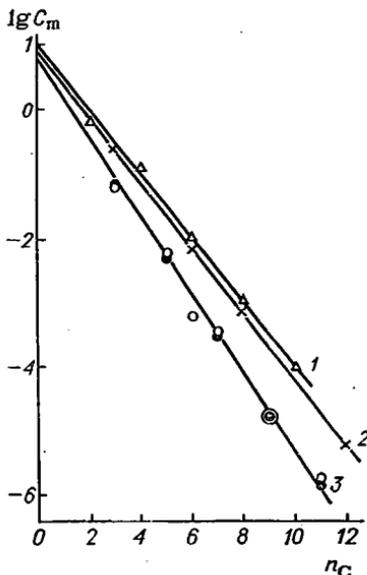


Рис. 3-8. Полулогарифмическая зависимость предельной концентрации ПАВ (C_m) от числа атомов углерода: 1 — спирты; 2 — амины; 3 — кислоты.

ТАБЛИЦА 3-9. Значения W' и Γ_m/δ первичных алифатических спиртов, аминов и кислот

ПАВ	W' , кДж/моль	Γ_m/δ , моль/л	
		по уравнению (3-7)	теоретическое
Спирт	2,8	10	9
Амин	2,9	8	9
Кислота	3,3	7	9

По данным рисунка найдены значения Γ_m/δ и W' , представленные в табл. 3-9, которые хорошо совпадают с известными в литературе значениями [24].

ТИП ЭМУЛЬСИИ

Основные факторы, влияющие на тип эмульсии

Проблема обращения фаз является одной из основных в учении об эмульсиях. Несмотря на это, в настоящее время не существует единой точки зрения на причины образования того или иного типа эмульсии.

Все теории, касающиеся типа образующейся эмульсии, можно разделить на два класса: геометрические и энергетические. Первые рассматривают тип эмульсии как функцию геометрии молекул ПАВ, изгибающих поверхность раздела фаз в сторону непрерывной фазы (к ним относятся теории ориентированных молекулярных «клиньев», сольватных слоев и т. д.), вторые — как функцию взаимодействия молекул ПАВ с жидкостями фаз (например, правило Банкрофта, теория ГЛБ).

Основное достоинство геометрических теорий — их четкий физический смысл и наглядность, а также описание с их помощью некоторых факторов, например: соли карбоновых кислот одновалентных металлов стабилизируют прямые эмульсии (масло—вода; М/В), а многовалентных — обратные (вода—масло; В/М). Теории сольватных слоев объясняют, почему при высаливании, например, олеата натрия эмульсия обращается. Однако эти же факты описываются и с «энергетической» позиции. Соли карбоновых кислот щелочных металлов растворимы в воде, а щелочноземельных и поливалентных металлов — в органических растворителях.

Подтверждается теория клиньев и данными по влиянию изомерии молекул ПАВ на тип эмульсии: нормальные изомеры образуют прямые эмульсии, а разветвленные — обратные.

В противовес теории клиньев приводили следующие данные [25]:

1. Соли одновалентного серебра не стабилизируют прямые эмульсии. Отметим, что довод этот неоснователен, так как соли серебра и карбоновых кислот не диссоциируют в водных растворах и слабо гидратированы. Следовательно, они должны рассматриваться не как «клин», а как «цилиндр» и, естественно, не могут стабилизировать эмульсии.

2. Радиус кривизны обычных эмульсионных капель примерно в 1000 раз больше длины молекулы ПАВ, поэтому будто бы геометрия молекул может сказываться только на очень маленьких капельках.

Если эмульсию стабилизирует насыщенный адсорбционный слой, то достаточно отношение диаметра «головы» (d_1) к диаметру «хвоста» (d_2), равное 1,005, чтобы создать тенденцию к искрив-

лению поверхности в сторону дисперсной фазы. Величина 0,005 (1,005—1) того же порядка, что и отношение длины молекулы ПАВ к радиусу микронной капли — 20/5000.

Экспериментальной основой «энергетической» концепции является правило Банкрофта, которое с небольшим числом исключений предсказывает тип эмульсии.

Известны попытки теоретического обоснования гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) энергией взаимодействия молекулы ПАВ с жидкостями фаз [26, 27]. Однако с этих позиций не объясняется, почему разветвленные изомеры не стабилизируют эмульсии или дают эмульсии типа В/М, а нормальные изомеры приводят к образованию эмульсий типа М/В.

Видимо, объяснить такие сложные явления, как образование того или иного типа эмульсии и обращение фаз, одним фактором («клин» «энергетика» и др.) невозможно. Это иллюстрируется данными табл. 3-10, в которой приведены результаты исследования эмульгирующих свойств солей четвертичных аммониевых оснований. Последние удобны для выявления причин образования того или иного типа эмульсий, так как все члены ряда удовлетворительно растворимы в воде, обладают различными размерами полярных и неполярных групп.

ПАВ были подобраны таким образом, чтобы иметь возможность сравнивать вещества, отличающиеся лишь одним показателем (геометрия молекулы, работа адсорбции или коэффициент распределения). Данные таблицы указывают на то, что соотношения работ адсорбции не определяют типа эмульсии. Независимо от коэффициента распределения (K_p) ПАВ могут стабилизировать как прямые, так и обратные эмульсии, например, ПАВ № 6 и 7, 2 и 8 (см. табл. 3-10) дают разные типы эмульсий при сравнительно близких значениях K_p . Эти соединения отличаются лишь геометрией молекул. У стабилизаторов обратных эмульсий диаметр неполярной части молекулы больше [28].

При сравнении эмульсий, стабилизированных ПАВ одного гомологического ряда (№ 3 и 4, 7 и 8), очевидна зависимость устойчивости от работы адсорбции. Однако сравнение ПАВ различных гомологических рядов показывает, что другие факторы имеют большее влияние, чем работа адсорбции, изменяющаяся относительно слабо. Интересно, что эмульгаторы, дающие в зависимости от условий и прямые, и обратные эмульсии (№ 2 и 6), являются плохими стабилизаторами. Отметим, что для этих соединений $d_r/d_x < 1$. Остальные ПАВ, стабилизирующие лишь прямые эмульсии, имеют $d_r/d_x > 1$. При этом наибольшей устойчивостью обладали эмульсии, стабилизированные ПАВ № 4 ($d_r/d_x = 1,32$). Следовательно, геометрия молекулы ПАВ — один из факторов, обуславливающих не только тип, но и устойчивость эмульсии. Подтверждающие это положение данные получены [14] при сопоставлении эмульгирующей способности солей первичных и четвертичных аминов.

№ по пор	ПАВ	Концентрация ПАВ в водной фазе, $C_в$, моль/л	Отношение концентраций ПАВ в водной и масляной фазах, $C_в/C_м$	Тип эмульсии		Время жизни эмульсии τ	K_p в системе вода-масло при $C_в \rightarrow 0$	$W_в$, кДж/моль	$W_о$, кДж/моль	$\frac{d\tau}{dx}$
				по методу встряхивания	по методу Кремнева [7]					
1	$[C_{16}H_{33}-N-(C_4H_9)_2C_3H_7] I$	0,01 0,1	$3,8 \cdot 10^4$	M/V	M/V	24 сут	65	37,2	47,5	2,00
2	$[C_{16}H_{33}-N-(C_8H_{17})_2C_3H_7] I$	0,033 0,05	$1,1 \cdot 10^4$	» V/M	» —	3—5 мин	35	38,4	47,1	0,50
3	$[C_{16}H_{33}-NH-(CH_2)_2] Cl$	0,1 0,1	$2,4 \cdot 10^3$	» M/V	» M/V	30 сут	100	26,7	38,0	1,3?
4	$[C_{16}H_{33}-(CH_2)_2] Cl$	0,01 0,1	$5,0 \cdot 10^4$	» »	— M/V	При $C_в = 0,1$ моль/л за 1 мес из 33,5 мг выделилось 4,5 мг октана	100	36,0	47,5	1,32
5	$[C_{16}H_{33}-N-(CH_2)_2 (CH_2C_6H_5)] Cl$	0,01	$1,5 \cdot 10^5$	»	»	18 сут	82	41,9	52,6	1,86
6	$[(C_{18}H_{37})_2-N-(CH_2)_2] Cl$	0,005 0,01	$5,7 \cdot 10^2$	» »	— V/M	5—10 мин	4	41,5	45,0	0,53— 0,74
7	$[C_{18}H_{37}-NH-C(=O)-CH_2-N-(CH_2)_2] Cl$	0,091 0,04 0,1	$3,0 \cdot 10^3$	B/M »	— M/V	10 сут	7	50,5	55,5	2,46— 2,66
8	$[C_{12}H_{25}-NH-C(=O)-CH_2-N-(CH_2)_2] Cl$	0,05 0,1	$8 \cdot 10^4$	» »	— M/V	7 сут	68	38,4	48,7	2,46— 2,66

Концентрация ПАВ влияет на тип эмульсии. Эмульгаторы № 2 и 6 при низких концентрациях стабилизируют прямые эмульсии, а при высоких — обратные, причем концентрация вещества в органической среде изменяется слабо. Следовательно, чем выше концентрация ПАВ в водной среде, тем плотнее слой молекул на поверхности раздела. В этом случае большее влияние оказывает геометрия молекулы, а изменение коэффициента распределения играет меньшую роль.

Объяснить все указанные факты можно лишь при учете и геометрии молекулы, и взаимодействия ПАВ с жидкостями фаз. В этом случае можно предположить, что изгибает поверхность в сторону непрерывной фазы не отдельная молекула, а весь поверхностный слой, который состоит из молекул, находящихся в динамике. Изгибающий момент обусловлен не только формой молекулы ПАВ, но и предпочтительным его растворением в одной из фаз. Действительно, в результате более интенсивного взаимодействия с одной из фаз молекулы ПАВ среднестатистически вытягиваются в объем фазы. Это приводит как бы к искривлению поверхности в сторону этой фазы, которая становится непрерывной [28].

Следовательно, геометрия молекулы ПАВ и растворимость в определенной фазе могут или конкурировать друг с другом, или способствовать друг другу в образовании того или иного типа эмульсии. Отметим, что в случае противоположного действия обоих факторов высокоустойчивых эмульсий получить не удастся.

Хорошо известно [25], что тип эмульсии зависит также от методов ее получения и даже от аппаратов, в которых осуществляется процесс синтеза и хранение гетерогенной системы: гидрофильность или гидрофобность стенок сосуда может предопределить тот или иной тип эмульсии и ее устойчивость. При получении эмульсии по методу Кремнева [29] образуется эмульсия, тип которой подготовлен. В ряде случаев в условиях встряхивания получается эмульсия М/В (см. табл. 3-8), а в условиях взбивания (по Кремневу) — В/М.

Таким образом, при определении типа эмульсии необходимо учитывать три основных фактора [28]: 1) геометрию молекулы ПАВ; 2) предпочтительную растворимость молекулы ПАВ в одной из фаз (для эмульсий В/М — $d_r/d_x < 1$, $K_p < 1$, для эмульсий М/В — $d_r/d_x > 1$, $K_p > 1$); 3) методы получения эмульсии и внешние параметры (свойства сосуда, мешалки, соотношения объемов фаз и т. д.).

Влияние добавок

Образование того или иного типа эмульсии в присутствии различных примесей к ПАВ интересно как с точки зрения уточнения представлений о механизме обращения фаз, так и в практическом отношении, потому что ПАВ почти всегда содержит в качестве примесей или другие ПАВ, или минеральные добавки. Так, олеату

ТАБЛИЦА 3-11. Влияние добавок NaCl на тип и устойчивость эмульсии

ПАВ	Система	Концентрация ПАВ в системе, моль/л	Без добавок NaCl			
			тип эмульсии	τ_M , с	τ_B , с	объем капли $V_k \cdot 10^6$, м ³
Цетиламин солянокислый	Октан—вода	0,001	—	—	—	—
Олеат натрия	Толуол—вода	0,001	М/В	375	2,7	0,027
	То же	0,33	М/В	—	—	—
	»	0,52	М/В	—	—	—
Диметил-диоктадециламмоний хлорид	Октан—вода	0,01	М/В	306	49	0,008

натрия сопутствует олеиновая кислота; соли аминов содержат примеси самих аминов и т. д. Введение минеральных солей влияет на качество и устойчивость эмульсии.

По характеру влияния на образование того или иного типа эмульсии добавки можно разделить на две группы:

- 1) электролиты (минеральные соли);
- 2) поверхностно-активные добавки.

В работе [30] исследовано влияние добавок NaCl на тип эмульсии, стабилизированной солянокислым цетиламином, олеатом натрия и диметилдиоктадециламмоний хлоридом, и механизм обращения фаз в каждом отдельном случае. Для этого с каждым из названных ПАВ были получены эмульсии без NaCl, причем солянокислый цетиламин не явился стабилизатором эмульсии, а с олеатом натрия и диметилдиоктадециламмоний хлоридом в исследуемых концентрациях получились эмульсии М/В. Добавление в систему все возрастающих количеств NaCl (вплоть до состояния насыщения) привело к образованию эмульсии типа В/М с солянокислым цетиламином и к обращению фаз в случае эмульсий, стабилизированных олеатом натрия и диметилдиоктадециламмоний хлоридом. В процессе высаливания было заметно выделение твердого ПАВ.

В табл. 3-11 приведены данные времени жизни капель масла в воде (τ_M) и воды в масле (τ_B) в системе без соли и в системе, насыщенной NaCl, для всех исследованных ПАВ. Для выявления механизма инверсии проделаны следующие опыты. В системе без соли $\tau_M > \tau_B$, при этом образуется прямая эмульсия. Эту систему насыщали солью, в результате чего наблюдали выпадение твердого вещества на границе раздела, а определение жизни капель показало: $\tau_B > \tau_M$, что соответствовало в этих условиях образованию обратной эмульсии. Однако после фильтрования системы

С добавками NaCl

с твердым осадком на границе раздела фаз				без твердого осадка на границе раздела фаз			
тип эмульсии	τ_m , с	τ_n , с	объем капли $V_k \cdot 10^6, \text{м}^3$	тип эмульсии	τ_m , с	τ_n , с	объем капли $V_k \cdot 10^6, \text{м}^3$
В/М	1,5	6,5	0,020	—	5,4	1	0,020
В/М	2	5,5	0,022	М/В	8,2	6,1	0,022
В/М	8	12	0,003	М/В	8	4	0,003
В/М	2	4	0,005	М/В	7	2	0,005
В/М	2,6	25	0,008	М/В	15	4	0,008

и удаления твердого вещества τ_m оказалось больше τ_n , а тип эмульсии соответствовал М/В. При нанесении на границу раздела этой системы ранее отфильтрованного вещества устойчивость капли воды возросла вновь, а устойчивость капли масла понизилась ($\tau_n > \tau_m$) и эмульсия вновь инвертировалась в В/М. Таким образом, в данных случаях механизм обращения фаз при добавлении NaCl обусловлен осаждением твердого гидрофобного эмульгатора на границе раздела фаз.

Влияние поверхностно-активных добавок исследовали на эмульсиях, стабилизированных эмульгаторами разной поверхностной активности — олеатом и ундецилатом натрия — в присутствии олеиновой и ундециленовой кислот. Изменяли как концентрацию органических солей в воде, так и концентрацию кислот в толуоле. Полученную эмульсию известного типа помещали в пробирку и наблюдали процесс разрушения во времени.

В системе олеат натрия—вода—олеиновая кислота—толуол при низких концентрациях олеата натрия (0,1 и 0,2 моль/л) и при всех концентрациях олеиновой кислоты получены прямые эмульсии (табл. 3-12). При этом эмульсии отделялись в виде сливок и устойчивость их по отношению к коалесценции падала с увеличением концентрации олеиновой кислоты. Так, эмульсии с концентрацией 0,1 моль/л олеата натрия и 0,25 моль/л и выше олеиновой кислоты полностью расслоились через двое суток, хотя в системах с более высоким содержанием олеата натрия (0,2 моль/л) прямые эмульсии устойчивы в течение 10 сут. Дальнейшее увеличение концентрации олеата натрия привело к образованию прямых эмульсий при низких и высоких концентрациях олеиновой кислоты, причем устойчивость их возрастала с увеличением содержания олеата натрия. Так, эмульсии с 0,3 моль/л олеата натрия оказались устойчивыми в течение 18—20 сут. В области средних

ТАБЛИЦА 3-12. Влияние добавок олеиновой кислоты на тип эмульсии, стабилизированной олеатом натрия

Концентрация олеата натрия в воде, моль/л	Концентрация олеиновой кислоты в толуоле, моль/л									
	0,005	0,01	0,025	0,05	0,075	0,1	0,2	0,25	0,30	0,33
0,10	М/В	М/В	М/В	М/В	М/В	М/В	М/В	М/В	М/В	М/В
0,20	М/В	М/В	М/В	М/В	М/В	М/В	М/В	М/В	М/В	М/В
0,25	М/В	М/В	М/В	М/В	В/М	В/М	М/В	М/В	М/В	М/В
0,30	М/В	М/В	М/В	В/М	В/М	В/М	М/В	М/В	М/В	М/В
0,33	М/В	М/В	М/В	В/М	В/М	В/М	М/В	М/В	М/В	М/В

концентраций кислоты (0,05—0,1 моль/л) получены эмульсии обратного типа, которые также оказались устойчивыми: процесс коалесценции начался через несколько часов после получения эмульсии, а закончился лишь через 12 сут.

Подобные результаты получены с системой ундецилат натрия—вода—ундециленовая кислота—толуол. Однако для этой системы все вышеописанные закономерности наблюдаются в области более высоких концентраций, чем в системе с олеатом натрия и олеиновой кислотой, что объясняется более слабой поверхностной активностью ундецилата натрия и ундециленовой кислоты.

В обеих системах наблюдалось самоэмульгирование, которое было тем интенсивнее, чем выше концентрация кислоты в толуоле. Измерение межфазного натяжения в системах с концентрацией 0,05—0,25 моль/л олеиновой кислоты и 0,1—0,5 моль/л ундециленовой показало, что $\sigma \ll 10^{-3}$ Дж/м², а в системах с более высокими концентрациями кислот σ практически равно нулю. Первое обращение фаз связано, по-видимому, с вытеснением из адсорбционной оболочки молекул органической соли молекулами кислоты, при определенной концентрации которой более мощный слой ПАВ со стороны органической фазы искривляет поверхность в сторону масла и обращает эмульсию. Одной из возможных причин вторичного обращения фаз может служить самоэмульгирование, возникающее при очень низком межфазном натяжении. При этом получается эмульсия типа М/В [30].

Влияние соотношения объемов фаз

Известно, что не только ПАВ предопределяют тип образующейся эмульсии, но также соотношение объемов фаз и условия диспергирования. Существующее правило [25, с. 376], согласно которому «в случае перемешивания системы из двух жидкостей дисперсионной средой стремится стать та из них, объем которой больше», имеет рациональную основу, так как при определенном избытке одной из фаз можно достичь инверсии. Однако даже в от-

существование ПАВ перемешиваемая система количественно не подчиняется правилу. В табл. 3-13 представлены результаты исследования диспергируемых систем органическая жидкость—вода с различной вязкостью и плотностью жидкостей. Данные последнего столбца — содержание органической жидкости в системе, выше которого получают эмульсии В/М, а ниже — М/В. Видно, что в случае вязких и тяжелых жидкостей необходим большой избыток органической жидкости, чтобы получилась эмульсия В/М.

ТАБЛИЦА 3-13. Зависимость обращения фаз в дисперсных системах от вязкости и плотности органических жидкостей

Система	$\eta \cdot 10^3$, Па·с	$\rho \cdot 10^3$, кг/м ³	$\frac{V_o}{V_o + V_v}$ в точке обращения (М/В → В/М), %
Касторовое масло—вода	986,0	0,965	99
Вазелиновое масло—вода	113,0	0,878	90
Оливковое масло—вода	80,8	0,918	80
Гептан—вода	0,417	0,684	50
Толуол—вода	0,584	0,867	50
Декан—вода	0,907	0,730	55
Дихлорэтан—вода	0,832	1,258	70
Хлороформ—вода	0,570	1,498	70
Четыреххлористый углерод—вода	0,969	1,632	80
Дибромэтан—вода	1,710	2,178	90
Бромформ—вода	1,890	2,891	95

Из данных таблицы можно сделать вывод, что жидкость, обладающая большей вязкостью и плотностью, стремится стать дисперсной фазой. Функция $V_o/(V_o + V_v)$ от η и ρ выражается криволинейной зависимостью, которая выпрямляется в полулогарифмических координатах и, следовательно, описывается уравнением

$$\frac{V_o}{V_o + V_v} = a + b \ln \eta (\rho)$$

где V_o и V_v — объемы органической и водной фаз.

Несколько сложнее поведение систем, состоящих из молекул «клинообразной» формы, которые ориентируются на поверхности раздела фаз. Например, Равделем и Игнатенко [31] замечено, что при перемешивании триэтиламина с водой образуется эмульсия М/В, а при выключении мешалки эмульсия обращается. Объяснить эти факты можно тем, что в условиях перемешивания, т. е. при нарушении поверхностного слоя, в соответствии с влиянием вязкости и плотности образуется прямая эмульсия, при выключении мешалки устанавливается равновесный поверхностный

слой, стремящийся изогнуться в сторону органической фазы в соответствии с формой и ориентацией молекул, и эмульсия обращается.

При перемешивании триоктиламина с водой, взятых в соотношении 1 : 1 по объему, получается эмульсия В/М и лишь при тройном избытке воды образуется эмульсия М/В [32]. Аналогичный эффект наблюдается при добавлении в систему толуол—вода триоктиламина или дилаурилами́на. При перемешивании толуола с водой в соотношении 1 : 1 образуется эмульсия М/В, при добавлении аминов — эмульсия В/М и только при трехкратном избытке воды — эмульсия М/В.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА ЭМУЛЬСИЙ

Некоторые сведения о влиянии таких факторов, как стенки сосуда, в котором хранится эмульсия, барботаж воздуха, конструкция эмульгирующего устройства, содержатся в книге Клейтона [25].

При получении эмульсии конструкция применяемого прибора и интенсивность его работы, определяемая прилагаемой мощностью и временем диспергирования, влияют на средний размер частиц дисперсной фазы, полидисперсность и в некоторых случаях на тип образуемой эмульсии. Чем интенсивнее перемешивание, тем мельче капли эмульсии. Размер капель, в свою очередь, влияет на устойчивость эмульсии.

Важные для практики выводы можно сделать при сопоставлении свойств эмульсий, состоящих из жидкостей, дисперсная фаза которых легче или тяжелее жидкости непрерывной фазы [33].

В табл. 3-14 приведены результаты исследования прямых эмульсий с содержанием дисперсной фазы 50%. Все эмульсии стабилизированы поливиниловым спиртом концентрации 0,2%.

ТАБЛИЦА 3-14. Свойства эмульсий, стабилизированных поливиниловым спиртом (концентрация спирта 0,2%; содержание ацетатных групп 10%)

Растворитель	Число капель эмульсии, $n \cdot 10^{-4}$	Площадь поверхности эмульсии, $S_e \cdot 10, \text{ м}^2$	Время полураспада, $\tau_{1/2}$, мин
Толуол	4,3	1,25	47
Гептан	5,92	1,47	67
	21,0	2,27	145
Гексан	6,0	1,37	65
Вазелиновое масло	0,79	0,65	36
Бензол	4,15	1,25	73
Дихлорэтан	26,4	2,5	∞
CCl_4	16,0	1,94	∞
CHCl_3	69,0	2,45	∞
Бромэтан	47,9	3,05	∞

Эмульсии жидкостей более легких, чем вода, устойчивы в течение минут и часов, а более тяжелых — в течение месяцев и даже лет [21].

Если от эмульсии жидкостей, которые тяжелее воды, отделить избыток непрерывной фазы так, чтобы капельки соприкасались с воздухом, то устойчивость такой эмульсии становится равной устойчивости эмульсии жидкостей более легких, чем вода, т. е. слой воды над эмульсией предотвращает коалесценцию. Следовательно, соприкосновение эмульсии с газовой фазой приводит к потере устойчивости. Эмульсии легких жидкостей, помещенные в герметически закрытый аппарат, резко повышают свою устойчивость (табл. 3-15) [21]. Этот эффект не может быть обусловлен испарением дисперсной фазы, так как среди эмульсий легких жидкостей есть практически не испаряемые при нормальной температуре жидкости, например вазелиновое масло. Не может быть причиной и окисляющее действие воздуха, поскольку добавка к эмульсиям перекиси водорода не вызывала их разрушения [21]. Причиной ускоренной коалесценции, по-видимому, является испарение непрерывной фазы при контакте высококонцентрированной эмульсии с газовой фазой, приводящее к нарушению адсорбционных слоев. С увеличением поверхности соприкосновения эмульсий легких жидкостей с газовой фазой их устойчивость понижается.

ТАБЛИЦА 3-15. Зависимость устойчивости эмульсий толуола от способа хранения

Аппарат	Способ хранения в аппарате	$\tau_{1/2}$, мин	$n \cdot 10^{-4}$
Гидрофильный	Открытый	22	3,6
	Закрытый	90	3,5
Гидрофобный	Открытый	19	7,0
	Закрытый	68	6,0

Известно, что материал сосуда, в котором хранится эмульсия, оказывает существенное влияние на ее устойчивость [25]. В гидрофобизованных стаканах эмульсии М/В разрушались быстрее, чем в аналогичных стеклянных. Особенно сильное разрушающее действие наблюдалось при использовании развитой гидрофобной поверхности [33]. Введение в эмульсию толуола в воде пучка гидрофобизованных трубок приводит почти к мгновенному ее разрушению. Высокодисперсная эмульсия дихлорэтана в воде, не расслаивающаяся в течение трех месяцев в стеклянном гидрофобизованном стакане, после введения гидрофобных трубок расслаивалась за 7 ч.

На рис. 3-9 приведены зависимости времени полураспада эмульсий (прямых и обратных) от размера капель и природы стенки сосуда (гидрофильной или гидрофобной), в котором они

хранились. Процесс коалесценции в этом случае выражается экспоненциальной функцией:

$$\lg \tau_{1/2} = A - BS \quad (3-8)$$

Коэффициент A есть время полураспада эмульсий данной дисперсности при $S \rightarrow 0$, т. е. он является показателем свойств самой эмульсии. Коэффициент B отражает характер влияния природы поверхности стенки на устойчивость эмульсии.

В табл. 3-16 приведены значения коэффициентов A и B , полученные по данным рис. 3-9. Видно, что с увеличением размера капли коэффициент A понижается. Для эмульсий с одинаковым размером капель его значение одинаково в гидрофильных и гидрофобных сосудах. Это наблюдается как в прямых, так и в обратных эмульсиях и вполне естественно. Коэффициент B с увеличением размера капель эмульсии возрастает, т. е. усиливается влияние стенок сосуда.

Из данных рис. 3-9 и табл. 3-16 следует, что гидрофильная поверхность гораздо слабее влияет на устойчивость прямых эмульсий, чем гидрофобная, и основное влияние оказывает средство поверхности к веществу

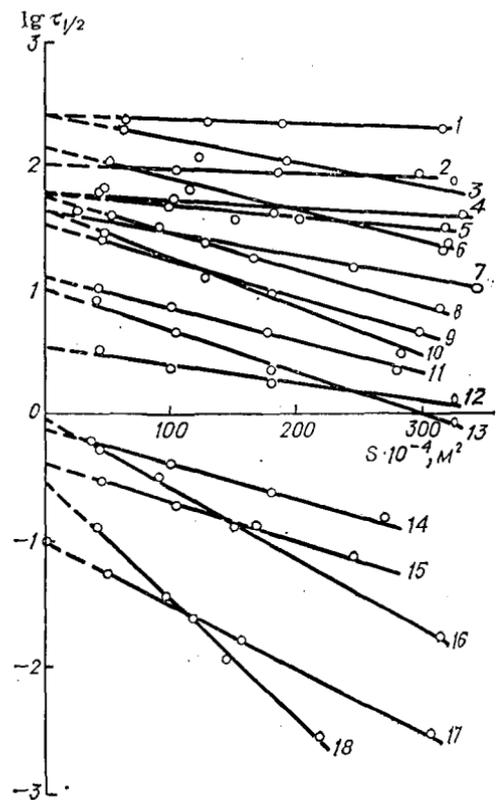


Рис. 3-9. Зависимость времени полураспада эмульсий ($\tau_{1/2}$) с различным объемом капли (V_k) от площади поверхности (S) и природы стенки сосуда [32]. Пояснения см. в табл. 3-16.

дисперсной фазы. В случае же обратных эмульсий гидрофобная поверхность оказывает меньшее влияние, чем гидрофильная.

Эмульсия разрушается на твердой поверхности (гидрофобной в прямых эмульсиях и гидрофильной — в обратных) благодаря тому, что капли коалесцируют на стенке и выделившаяся фаза стекает с нее.

Влияние стенки не изменяется в присутствии избытка ПАВ; это доказывает, что десорбция стабилизатора с поверхности капли стенкой исключена. Время жизни капель октана, стабилизирован-

ТАБЛИЦА 3-16. Значение коэффициентов А и В в уравнении (3-8) [34]

Эмульгатор	Тип эмульсии	Гидрофильная поверхность				Гидрофобная поверхность			
		номер прямой на рис. 3-9	$V_k \cdot 10^{-9}$, см ³	A	$B \cdot 10^{-3}$	номер прямой на рис. 3-9	$V_k \cdot 10^{-9}$, см ³	A	$B \cdot 10^{-3}$
Цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ)	М/В	2	0,343	2,00	0,345	5	0,144	1,78	1,00
		4	1,507	1,78	0,680	9	2,570	1,52	2,92
		7	10,3	1,62	1,750	10	10,3	1,64	3,95
		6	1,278	2,12	2,50	8	0,299	1,74	2,92
Поливиниловый спирт (ПВС)	М/В	11	67,0	1,10	2,60	13	67,0	0,99	3,30
		14	453,0	-0,12	2,82	16	453,0	-0,03	5,60
		15	1585	-0,38	3,18	18	1585	-0,50	9,60
		3	24,9	2,38	1,87	1	24,9	2,38	0,27
T-2	В/М	17	2470	-1,02	5,00	12	9657	0,55	1,47

ных 0,001 М раствором цетилпиридиний бромид, на поверхности октан—вода составляет примерно 5 мин, а на поверхности фторопластовой пластины около 1 с, т. е. в системе жидкость—жидкость капля живет долго, а на поверхности фторопластовой пластины практически мгновенно коалесцирует.

Изотермы адсорбции (рис. 3-10) показывают, что в системе жидкость—жидкость адсорбция значительно более интенсивна, чем в системе твердое—жидкость, и предельная адсорбция наступает при более низких концентрациях. По данным изотерм адсорбции рассчитаны значения работы адсорбции по формуле (2-18),

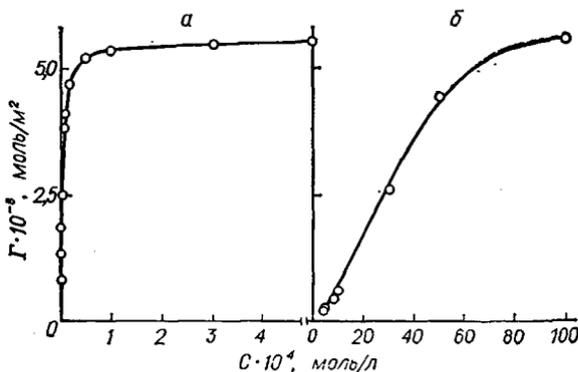


Рис. 3-10. Изотермы адсорбции цетилпиридиний бромид: а — октан—вода; б — фторопласт—вода.

которые оказались равными 34,4 кДж/моль для системы октан—вода и 14,6 кДж/моль для системы фторопласт—вода, т. е. ПАВ прочно удерживаются на поверхности жидкость—жидкость и слабо на поверхности жидкость—твердое. В жидкости алифатические радикалы взаимодействуют всеми своими группами, а с твердой поверхностью фторопласта — только некоторыми. Отсюда становится понятна разница в устойчивости капли в обеих системах. Когда капля соприкасается со второй каплей или жидкой поверхностью, обе поверхности защищены адсорбционными слоями. В случае соприкосновения с поверхностью фторопласта или другой гидрофобной поверхностью защищена только капля, а на твердой поверхности адсорбционный слой непрочный. Этим объясняется разрушающее действие стенки сосуда на эмульсию.

Полученная экспоненциальная зависимость разрушения эмульсии на твердой стенке и механизм этого процесса не являются неожиданными и подтверждают механизм коалесценции, рассмотренный выше (см. стр. 156). Действительно, как было показано, при работе адсорбции меньше 17 кДж/моль ПАВ не стабилизируют эмульсии. Коалесценция капель эмульсии описывается экспоненциальной формулой (3-6).

Выше (стр. 165) отмечалось, что вязкость дисперсной фазы слабо влияет на устойчивость эмульсии (при одном и том же размере

капель). При получении эмульсий в аппарате в определенных условиях перемешивания дисперсность зависит не только от межфазного натяжения, но и от вязкости и плотности вещества дисперсной фазы. Чем выше плотность и вязкость, тем ниже дисперсность и устойчивость эмульсии.

Эти известные факты наблюдаются в присутствии ПАВ. Исключения составляют эмульсии, стабилизированные твердыми эмульгаторами. Хотя твердые эмульгаторы и не могут быть отнесены к ПАВ, однако указанный ниже факт различия в поведении эмульсий заслуживает упоминания. При стабилизации эмульсий твердыми эмульгаторами эмульсия будет тем мельче, а межфазная поверхность тем больше, чем выше вязкость дисперсной фазы [35]. Так, при одинаковом соотношении объемов предельная поверхность эмульсий на каолине будет отличаться в зависимости от вязкости жидкостей:

	$S_{\infty}, \text{ см}^2$
Гексан	$5,6 \cdot 10^3$
Вазелиновое масло	$8,0 \cdot 10^5$
Вазелин	$1,8 \cdot 10^7$

Видимо, связь частицы с поверхностью вязких капель прочнее.

СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ МОЛЕКУЛ ПАВ И СВОЙСТВАМИ ЭМУЛЬСИЙ

Еще первые исследователи эмульсионных систем заметили, что в гомологическом ряду солей карбоновых кислот не все члены ряда эмульгируют одинаково. Низшие гомологи (до 10 атомов углерода в цепи), как и высшие (более 20 атомов углерода), практически не обладают эмульгирующими свойствами. Максимальная эмульгирующая способность наблюдается у гомологов с 14—16 атомами углерода (так называемый максимум Донана).

На основании рассмотренных выше положений можно дать объяснения указанным фактам. У первых членов ряда значение работы адсорбции низкое, следовательно, они не могут являться стабилизаторами эмульсий. У гомологов с 10—12 атомами углерода в алифатической цепи для десорбции молекулы необходима значительная энергия. Устойчивость эмульсии возрастает с увеличением длины цепи ПАВ и работы адсорбции из водной фазы. Работа адсорбции ионогенной диссоциированной соли из органической фазы много больше, чем из водной, так как [36]

$$W_0 = W_B + 2,3RT \lg C_B/C_0$$

а соли в воде растворимы значительно лучше ($C_B \gg C_0$). При дальнейшем увеличении длины цепи происходит понижение эмульгирующей способности, хотя поверхностная активность и работа адсорбции ПАВ повышаются. В настоящее время существует два объяснения этому факту.

1. Растворимость гомологов понижается (уже стеараты плохо растворимы в воде), следовательно, концентрация эмульгатора низка и эмульгирующие свойства проявляются слабо. Подтверждается эта точка зрения тем, что с повышением температуры соли стеариновой кислоты лучше растворяются и лучше эмульгируют. Против этого объяснения говорит следующий факт: в ряду солей четвертичных аммониевых оснований при концентрациях до 0,1 моль/л все гомологи растворимы в воде, но максимум Донана наблюдается [14].

2. Молекулы стабилизатора должны располагаться на поверхности так, чтобы в какой-то из фаз диаметр отрезка молекулы (с учетом сольватных и гидратных слоев) был больше и стремился создать кривизну. Тогда фаза, в которой располагается больший отрезок, окажется непрерывной и поверхность будет выгибаться в сторону этой фазы. При большом числе атомов углерода защитный слой становится равным в органической и водной фазах, и устойчивость эмульсии понижается.

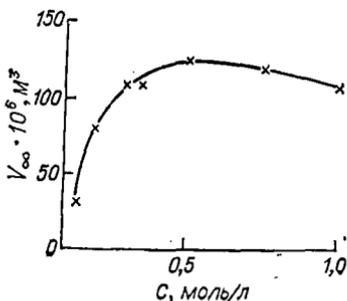


Рис. 3-11. Зависимость предельного объема (V_{∞}) толуола, эмульгированного 1 мл водного раствора лаурата калия, от концентрации последнего.

Полярная группа определяет класс ПАВ и влияет на эмульгирующие свойства. Так, полярная группа должна быть доста-

точно гидрофильной, т. е. работа адсорбции из органической фазы должна быть значительной, чтобы ПАВ являлось стабилизатором. Кроме того, для стабилизации прямых эмульсий полярная группа должна иметь диаметр поперечного сечения больший, чем неполярная группа, а для стабилизации обратных эмульсий — наоборот. У солей карбоновых кислот и четвертичных аммониевых оснований максимум Донана приходится на 14—16 атомов углерода, а у алкилсульфатов и сульфонатов — на 12.

В табл. 3-17 приведены константы скорости коалесценции эмульсий толуола в воде, стабилизированных четырьмя классами ПАВ. С увеличением концентрации ПАВ устойчивость эмульсий возрастает. Это наблюдается на всех классах ПАВ. Если же судить об устойчивости по объему отделившегося толуола, то зависимость от концентрации имеет ярко выраженный максимум. Объяснить эту разницу можно тем, что K учитывает механизм коалесценции между каплями и изменение их числа, а объем отделившегося растворителя — конечный эффект разрушения эмульсии. При этом крупные капли коалесцируют быстрее мелких и при одном и том же числе коалесценций выделяют больше дисперсной фазы. Очевидно, K является более показательной характеристикой.

Максимум на зависимости $V_{\infty}—C$ (рис. 3-11) объясняется лучшей диспергируемостью эмульсии при повышении концентрации ПАВ.

ТАБЛИЦА 3-17. Значения константы скорости коалесценции ($K \cdot 10^{21}$) в предельных эмульсиях вода—толуол

ПАВ	Начальная концентрация ПАВ, моль/л									
	0,005	0,01	0,025	0,05	0,10	0,25	0,50	0,75		
Капринат калия	Эмульсия неустойчивая					4,3	4,4	1,3		
Лаурат калия	Эмульсия неустойчивая				76,0	12,3	2,1	3,4	1,0	
Тридеканат калия	То же				—	3,8	2,7	1,4	—	
Миристат калия	»				3,4	6,1	1,2	2,2	0,5	
Пальмитат калия	»				13,0	11,4	1,1	1,6	—	
Лаурилсульфат натрия	Эмульсия неустойчивая				2,4	0,6	0,4	0,4	0,2	
Цетилсульфат натрия	Эмульсия расслоилась через сутки									
Лаурилсульфонат натрия	Эмульсия неустойчивая				9,3	1,5	0,6	0,1	0,1	—
Цетилсульфонат натрия	Эмульсия расслоилась за 30 мин									
Лаурилтриметиламмоний бромид	Эмульсия неустойчивая				1,3	1,7	1,1	—	—	—
Цетилтриметиламмоний бромид	2,0	0,8	—	0,3	0,3	0,1	0,2	—	—	
Октадецилтриметиламмоний бромид	2,5	1,2	0,6	1,0	0,3	4,1	—	—	—	

Вещества, молекулы которых представляют собой «цилиндр», а не «клин» (карбоновые кислоты, амины и спирты нормального строения), не обладают эмульгирующими свойствами. Кроме того, группы $-\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$ имеют малое значение работы адсорбции из органической фазы. Подавляющее большинство эмульсий представляет собой гетерогенные системы, в которых одна фаза — вода. С теоретической точки зрения, интерес представляют неводные эмульсии. В табл. 3-18 приведены результаты исследования [32] некоторых неводных эмульсий. Из данных таблицы видно, что с уменьшением разности полярностей граничащих фаз и понижением межфазного натяжения устойчивость эмульсий падает. Эмульсии с низким межфазным натяжением мгновенно расслаиваются.

Данные табл. 3-18 подтверждаются следующими фактами. При стабилизации системы октан — формамид диметилдоктадециламмоний бромидом при высоких концентрациях ПАВ получаются малоустойчивые эмульсии формамида в октане, а при низких концентрациях ПАВ — эмульсии октана в формамиде [36]. Подобная картина наблюдается в водных эмульсиях, т. е. неводные

ТАБЛИЦА 3-18. Свойства неводных эмульсий *

Эмульгатор	Время расслоения (в ч) эмульсии					
	октан—форма- мид ($\sigma =$ $= 28 \text{ мДж/м}^2$)	CCl_4 —форма- мид ($\sigma = 18 \text{ мДж/м}^2$)	толуол—фор- мамид ($\sigma =$ $= 10 \text{ мДж/м}^2$)	дихлорэтан— форма- мид ($\sigma =$ $= 4 \text{ мДж/м}^2$)	метанол—октан ($\sigma = 2,3 \text{ мДж/м}^2$)	вода—бутанол ($\sigma = 1,8 \text{ мДж/м}^2$)
Цетилтриметилам- моний бромид (0,1 М)	3,5 **	1,5	0,5	~0	~0	~0
Диметилдипента- дециламмоний бромид (0,1М)	10 **	~0	~0	~0	~0	~0

* Во всех случаях, кроме системы октан—форма-мид, стабилизированной диметилдипентадециламмоний бромидом, получались эмульсии менее полярной жидкости в более полярной.

** Указано время полураспада эмульсии.

системы аналогичны по своему поведению водным системам с одинаковой разностью полярностей фаз. Отличие между ними количественное, но не качественное.

РАЗРУШЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ С ПОМОЩЬЮ ПАВ (ПАВ КАК ДЕЭМУЛЬГАТОР)

В настоящее время ПАВ широко применяют не только для стабилизации эмульсий, но и для их разрушения. Несмотря на большую практическую важность, теория разрушения эмульсий с помощью ПАВ еще недостаточно разработана. Здесь мы приведем лишь те механизмы процесса, которые объясняют имеющиеся факты.

На первый взгляд кажется очевидным, что разрушение эмульсий или пен ПАВ происходит следующим образом: адсорбированный на межфазной поверхности ПАВ-стабилизатор вытесняется ПАВ-деэмульгатором, который сам не является стабилизатором эмульсий. Такой механизм объясняет деэмульгирующие свойства спиртов, кислот и т. д. Однако часто дисперсную систему разрушают ПАВ, сами являющиеся хорошими стабилизаторами. Кроме того, добавление второго ПАВ может привести как к разрушению, так и к стабилизации, в зависимости от условий. Это характерно как для ПАВ-стабилизаторов, так и для ПАВ-деэмульгаторов неколлоидного типа.

Типичный график зависимости эмульгирующей способности от концентрации ПАВ-деэмульгатора приведен на рис. 3-12. Из данного рисунка видно, что малые концентрации ПАВ-деэмульгатора

улучшают эмульгирующие свойства стабилизатора, однако увеличение концентрации деэмульгатора приводит к ослаблению эмульгирующих свойств, а при определенной концентрации (C_d) — к разрушению эмульсии. В некоторых случаях при концентрациях деэмульгатора выше C_d происходит обращение фаз и эмульсия из прямой превращается в обратную.

Другой механизм деэмульгирования, лучше объясняющий факты, состоит в следующем. Одним из условий превалирования диаметра полярной группы над диаметром неполярной для прямых эмульсий и наоборот для обратных (см. стр. 172). Благодаря этому ПАВ искривляет поверхность в сторону непрерывной фазы (рис. 3-13, а). При добавлении небольших количеств второго ПАВ его молекулы адсорбируются на поверхности раздела фаз совместно с молекулами ПАВ-эмульгатора

(рис. 3-13, б). Вследствие дополнительной адсорбции количество образующейся эмульсии и ее устойчивость увеличиваются. Например, эмульсия стабилизирована цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ), а в качестве деэмульгатора применяют цетиловый спирт. Учитывая площадь «головы» молекулы



Рис. 3-12. Зависимость эмульгирующей способности ПАВ от концентрации деэмульгатора.

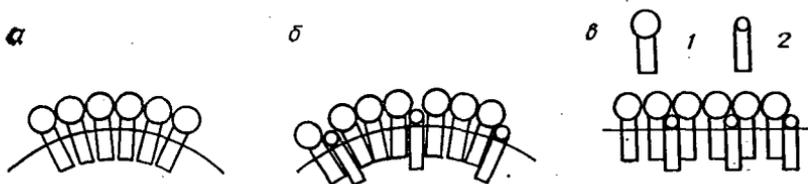


Рис. 3-13. Схема адсорбционного слоя в присутствии эмульгатора (1) и деэмульгатора (2).

ЦТАБ ($33 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$) и «хвоста» ($22 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$), получаем, что без изменения кривизны капли диаметром 1 мкм на той же поверхности согласно схеме б может дополнительно адсорбироваться одна молекула цетилового спирта на две молекулы ЦТАБ. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ-деэмульгатора в системе его молекулы вытесняют эмульгатор с поверхности капель и ликвидируют изгибающий момент (рис. 3-13, в). Происходит выравнивание поверхности, образуется эмульсия с крупными каплями и менее устойчивая. При еще больших концентрациях деэмульгатора эмульсия обращается.

Такой механизм в сочетании с первым объясняет все факты. Кроме того, с его помощью можно подобрать деэмульгатор к определенному эмульгатору. Концентрацию деэмульгатора, необходимую для разрушения эмульсии, надо определить экспериментально.

В соответствии с разными механизмами разрушения эмульсий различаются и требования к ПАВ как деэмульгатору. Так, согласно первому механизму, *ПАВ-деэмульгатор не должен быть эмульгатором, но должен обладать значительной поверхностной активностью, чтобы вытеснить эмульгатор с поверхности.*

По второму механизму *ПАВ-деэмульгатор должен изгибать поверхность в сторону, противоположную эмульгатору.* Для этого:

ПАВ должен растворяться в фазе, противоположной эмульгатору, т. е. в дисперсной;

ПАВ должен иметь такую геометрию молекулы, чтобы компенсировать «клин» эмульгатора.

ВЫБОР ПАВ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ЭМУЛЬСИЙ

Требования к эмульсиям различаются в зависимости от их назначения. Например, пищевые, косметические и фармацевтические эмульсии должны быть устойчивы в течение длительного времени; для дорожных эмульсий устойчивость нужна только при хранении, а при смешении с грунтом они должны разрушаться. Необходимо в каждом случае подобрать стабилизатор так, чтобы эмульсия отвечала заданным требованиям.

Свойства эмульсий определяются целевым назначением: устойчивость, тип, дисперсность и физико-химические свойства фаз. При этом подбираемый эмульгатор должен обеспечить наличие оптимальных свойств. Свойства ПАВ определяются, исходя из логических соображений [37].

1. Физико-химические свойства ПАВ должны соответствовать свойствам фаз. Например, в кислой среде должны применяться катионоактивные эмульгаторы, в щелочной — анионоактивные, при значительных концентрациях соли в воде лучше использовать неионогенные ПАВ. Необходимо учитывать возможность химического взаимодействия между ПАВ и другими компонентами эмульсии (гидролиз, комплексобразование и т. д.).

2. Свойства ПАВ должны отвечать цели применения. Пищевые, косметические и фармацевтические эмульсии стабилизируются нетоксичными ПАВ, буровые эмульсии — термостойкими ПАВ и т. д.

3. Учет дефицитности эмульгатора и экономики производства.

Некоторые свойства ПАВ должны быть рассчитаны с учетом заданных свойств эмульсий:

ПАВ должно обеспечить требуемую устойчивость системы;

ПАВ должно стабилизировать нужное количество дисперсной фазы в дисперсионной среде;

количество ПАВ, необходимое для стабилизации, должно быть минимальным.

Рассмотрим метод расчета каждого из перечисленных свойств.

Синтезируя эмульсию, исследователь, как правило, знает, какой устойчивостью она должна обладать, и может задаться временем жизни или периодом полураспада, а также дисперсностью. Последнее свойство можно регулировать в широких пределах, выбрав метод получения эмульсии и интенсивность диспергирования. С одинаковой эмульгирующей способностью можно подобрать ПАВ самых различных классов. Класс ПАВ (природа полярной группы) должен быть выбран на основании соображений, изложенных в пп. 1—3.

После выбора класса ПАВ нужно рассчитать свойства гидрофобной группы. Прежде всего необходимо, чтобы ПАВ предопределяло нужный тип эмульсии. Так как при выборе эмульгатора следует учитывать и геометрию молекулы, и энергетику ее взаимодействия с фазами, необходимо, чтобы:

а) часть молекулы, находящаяся в непрерывной фазе, имела больший диаметр, чем часть молекулы, расположенная в дисперсной фазе;

б) ПАВ лучше растворялось в непрерывной фазе.

Геометрические особенности ПАВ легче выявить, построив или начертив модель молекулы по данным молекулярных радиусов и валентных углов.

На предпочтительную растворимость ПАВ в той или иной фазе указывает коэффициент распределения (K_p), который легко рассчитать по данным свободной энергии взаимодействия растворителей (ΔG) с различными группами, входящими в молекулу ПАВ (см. главу 1):

$$K_p = \exp \frac{\sum \Delta G_B - \sum \Delta G_O}{RT}$$

Оба показателя должны указывать на возможность образования одного и того же типа эмульсии. Если же один показатель указывает на получение прямой эмульсии, а второй — обратной, то эмульсии, как правило, малоустойчивы и подвержены обращению фаз.

Метод расчета стабильности эмульсии состоит в следующем. Задавшись значением $\tau_{1/2}$, по формуле $\tau_{1/2} = 1/Kn_0$ рассчитывают скорости коалесценции (K). Время полного распада эмульсии связано с K зависимостью более сложной, так как последние капли значительно крупнее начальных. Можно еще задаться определенным числом коалесценций капель (x) ко времени τ . Тогда расчет ведется по формуле (3-5). Определив по этим формулам с каким значением K необходимо иметь эмульсию, можно по формуле (3-6) рассчитать свойства, которыми должна обладать ПАВ. Значения постоянных Z и a рассчитать в настоящее время не представляется возможным, поэтому можно воспользоваться данными работы [19],

где приведены зависимости Z и a от среднего объема элементарной капли V_k с точностью, вполне приемлемой для инженерных расчетов. Член $C/(\alpha + C)$ можно принять равным 1 для стабильных эмульсий, т. е. в случае, когда достигнута предельная адсорбция на межфазной поверхности и $\Gamma/\Gamma_m \rightarrow 1$.

Выбрав значения Z и a , зная K , V_k и T , рассчитывают значение W_x , по которому можно определить требование к эмульгатору. В главе 2 дана методика расчета работы адсорбции. В табл. 3-19 приведены значения работы адсорбции различных классов ПАВ в системе алифатический углеводород—вода на одну СН-связь в цепи (W_n). Пересчет на любую другую систему может быть произведен по формулам (2-25) и (2-26).

Чтобы найти длину алифатической цепи, необходимо W_x разделить на W_n . Тогда получаем число СН-связей в цепи (n). При применении класса ПАВ, не указанного в табл. 3-19 и растворимого только в водной фазе, можно с достаточным приближением принять (см. главу 2) $W_n \approx 1/2 W_{\text{теор}}$, где $W_{\text{теор}}$ рассчитывается по формулам (2-25) и (2-26).

В табл. 3-19 приведены также числа атомов углерода в алифатической цепи, которые соответствуют максимуму Донана. Следовательно, ПАВ данного класса с большим числом атомов углерода в качестве стабилизатора эмульсий применять нельзя.

ТАБЛИЦА 3-19. Показатели адсорбции ПАВ

Класс ПАВ	W_n , кДж/моль	Число атомов углерода	
		на максимуме Донана	у последнего эмульгирующего члена ряда
Щелочные соли:			
карбоновых кислот	1,0	16	18
алкилсульфатов	1,0	12	14
алкилсульфонатов	1,2	14	16
Соли четвертичных аммониевых оснований	1,1	16	18

Пр и м е ч а н и е. Для оксипропилированных алкилфенолов работа адсорбции на одну оксипропильную группу из органической фазы в воду составляет 1,85 кДж/моль.

Для расчета необходимого количества ПАВ можно воспользоваться формулой материального баланса. Соотношение между количеством дисперсной фазы и дисперсионной среды, как правило, задается целевым назначением эмульсии. Отсюда количество ПАВ определяется по формуле

$$Q = C_0 V_{\text{непр}} = \Gamma_m S_e + C_e V_{\text{непр}} + C_e K_p V_{\text{дисп}}$$

где S_e — поверхность эмульсии, по данным дисперсности; $V_{\text{дисп}}$ и $V_{\text{непр}}$ — соответственно объем дисперсной и непрерывной фаз.

Предельную концентрацию эмульгирования C_e можно ориентировочно рассчитать по формуле (3-2). Если же необходимо знать, сколько эмульсии может быть стабилизировано данным раствором ПАВ, то можно воспользоваться формулой (3-4).

Данные методики относятся к случаю стабилизации эмульсий мономолекулярными слоями. Как видно из данных, приведенных на стр. 168, некоторые ПАВ стабилизируют эмульсии, структурируя объем непрерывной фазы. Структурирующие свойства ПАВ расчету не поддаются и должны быть определены экспериментально во взаимосвязи со стабилизирующими свойствами.

САМОЭМУЛЬГИРОВАНИЕ

[В присутствии ПАВ некоторые гетерогенные системы жидкость—жидкость проявляют склонность к самопроизвольному (без применения внешних механических воздействий) образованию эмульсий или дальнейшему диспергированию эмульсионной системы.

Явление самоэмульгирования весьма многосторонне, поэтому теория его разработана не полностью.

Ребиндер [38] делит эмульсии на два класса:

а) агрегативно неустойчивые, лиофобные дисперсные системы, обладающие избытком свободной энергии и вследствие этого термодинамически неустойчивые;

б) лиофильные дисперсные системы, являющиеся термодинамически устойчивыми благодаря тому, что кинетическая энергия теплового движения превосходит свободную энергию межфазной поверхности.

В термодинамически устойчивых системах энергия теплового движения достаточна для отрыва капелек, что приводит к самопроизвольному образованию эмульсии. Это возможно при очень низком межфазном натяжении (практически равном нулю), значение которого определяется соотношением кинетической энергии теплового движения RT и свободной энергии поверхности [38]

$$\sigma_{кр} S_{ср} \leq \gamma RT$$

где $\sigma_{кр}$ — критическое межфазное натяжение; $S_{ср}$ — средняя поверхность частиц эмульсии; γ — безразмерный коэффициент.

Так как при межфазном натяжении, более низком, чем $0,1 \times 10^{-3}$ Дж/м², в ряде систем наблюдалось [39] самопроизвольное эмульгирование, был сделан вывод, что при $T = 300$ К, $\sigma_{кр} \approx 0,1 \times 10^{-3}$ Дж/м², а $\gamma = 30$.

Самоэмульгирование может возникать также в области критической температуры смешения [40], когда межфазное натяжение меньше критического значения $\sigma_{кр}$.

Некоторые слабо поверхностно-активные вещества смешиваются с растворителями обеих фаз во всех соотношениях и при опреде-

ленной концентрации ($C_{\text{гом}}$) гомогенизируют гетерогенную систему. Значения концентраций различных ПАВ, при которых происходит гомогенизация, приведены в табл. 3-20. Из данных таблицы видно, что $C_{\text{гом}}$ увеличивается с ростом межфазного натяжения системы без ПАВ (σ_0).

ТАБЛИЦА 3-20. Зависимость между $C_{\text{гом}}$ и σ_0 для систем органический растворитель—вода (при 20° С и равенстве объемов фаз)

Распределяемый (гомогенизирующий) компонент	Растворитель	$C_{\text{гом}}$, моль/л	$\sigma_0 \cdot 10^{-3}$, Дж/м ²
Муравьиная кислота	Эфир	8,4	9,7
	Дихлорэтан	16,0	31,0
Уксусная кислота	Изобутиловый спирт	3,2	1,8
	Эфир	5,5	9,7
	Бутилацетат	6,9	14,5
	Нитробензол	11,5	25,0
	Хлороформ	10,1	27,7
	Дихлорэтан	10,6	31,0
	Толуол	12,6	36,0
	Четыреххлористый углерод	13,5	45,0
	Гептан	14,0	50,0
Пропионовая кислота	Изобутиловый спирт	3,8	1,8
	Эфир	5,7	9,7
	Бутилацетат	6,4	14,5
	Толуол	8,0	36,0
	Гептан	10,8	50,0
Циклогексилламин	Эфир	2,3	9,7
	Бутилацетат	3,1	14,5
	Бромбензол	4,1	33,0
	Четыреххлористый углерод	3,9	45,0
	Гептан	4,1	50,0

Вблизи точки гомогенизации наблюдается процесс самоэмульгирования в соответствии с условием Ребиндера [38].

Подробное описание процессов в лиофильных системах дано в работах [38—41].

Гораздо меньшее внимание уделено изучению самопроизвольного эмульгирования, возникающего благодаря массопереносу ПАВ в термодинамически неустойчивых лиофобных системах, имеющих значительное межфазное натяжение [42]. Начало этого вида самоэмульгирования проявляется в появлении мутных потоков от границы раздела в глубь фаз. Возможно эмульгирование как принимающей, так и отдающей фазы.

Для объяснения образования эмульсии при массопереносе предложены следующие механизмы:

1. При самопроизвольной поверхностной конвекции: в результате турбулизации поверхности и интенсивного массопереноса потоки отрывают от поверхности капли, которые стабилизируются в объеме фазы [43, 44].

2. При быстрой диффузии (при этом необязательно наличие самопроизвольной поверхностной конвекции): переносимое вещество увлекает с собой молекулы растворителя, которые образуют далее капельки эмульсии [45].

В работе [42] исследованы условия появления самоэмульгирования. Показано, что это явление возникает лишь тогда, когда исходная концентрация переносимых веществ в отдающей фазе достигает определенного критического значения $C_{кр}$. Эта предельная концентрация не зависит от гидродинамической обстановки в системе (рис. 3-14), от поверхностного натяжения, а также от

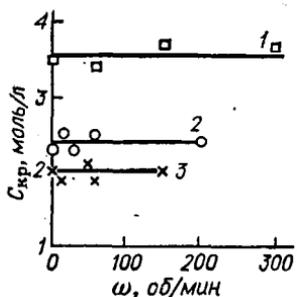


Рис. 3-14. Влияние перемешивания на возникновение самоэмульгирования при массопереносе:

1 — уксусная кислота из толуола в воду; 2 — уксусная кислота из четыреххлористого углерода в воду; 3 — диэтиламин из воды в четыреххлористый углерод.

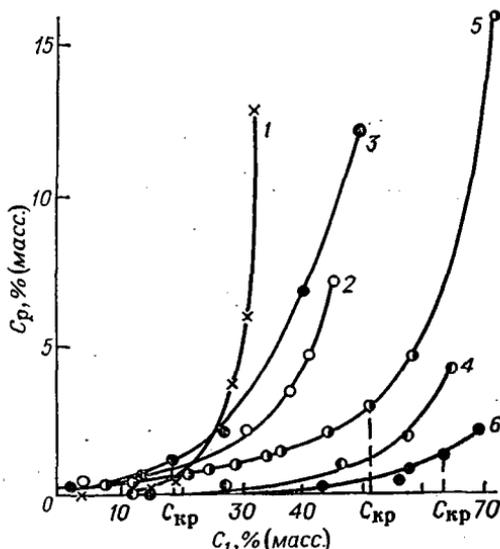


Рис. 3-15. Зависимость условия возникновения самоэмульгирования ($C_{кр}$) от взаиморастворимости фаз (C_1) при массопереносе изопропилового спирта (1 и 2) и ацетона (3—6): 1 — из H_2O в CCl_4 ; 2 — из CCl_4 в H_2O ; 3 — из H_2O в C_6H_6 ; 4 — из C_6H_6 в H_2O ; 5 — из C_6H_{14} в H_2O ; 6 — из H_2O в C_6H_{14} .

присутствия и концентрации ПАВ самых различных классов (табл. 3-21).

Предотвращение самопроизвольной поверхностной конвекции путем введения ПАВ не оказывает влияния на $C_{кр}$. В табл. 3-22 сопоставлены значения $C_{кр}$ и скорости массопереноса ($dC/d\tau$) при наличии и в отсутствие ПАВ. Существенное изменение скорости переноса практически не влияет на $C_{кр}$. Приведенные факты исключают первый механизм.

Основной причиной самоэмульгирования при массопереносе является не обеспечение достаточно высокой скорости переноса, а ограниченная растворимость увлеченного с экстрактом растворителя. Последнее предположение высказано Гурвичем [45] на основании качественного рассмотрения самоэмульгирования.

ТАБЛИЦА 3-21. Концентрация, при которой возникает эмульгирование при массопереносе в присутствии ПАВ

Экстракционная система	ПАВ	Концентрация ПАВ в фазе, кг/м ³	$C_{кр}$, моль/л
Уксусная кислота из толуола в воду	Без ПАВ	0	3,5
	Альбумин	0,002	3,6
		0,020	3,3
	Сольвар	1,0	3,1
		10,0	3,1
	Стеариновая кислота	0,01 *	3,1
		0,05 *	3,5
	ОП-4	0,05	3,4
Валериановая кислота из воды в толуол	Без ПАВ	0	0,44
	Альбумин	0,002	0,43
		0,020	0,48
Диэтиламин из воды в толуол	Без ПАВ	0	1,1
	Альбумин	0,002	1,2
	Сольвар	1,0	1,3
Уксусная кислота из четыреххлористого углерода в воду	Без ПАВ	0	2,3
	Альбумин	0,002	2,3
		0,020	2,3
	Сольвар	1,0	2,4
		10,0	2,4
	ОП-4	0,5	2,7
Диэтиламин из воды в четыреххлористый углерод	Без ПАВ	0	2,0
	Альбумин	0,020	2,1
	Сольвар	1,0	1,9
		10,0	1,9
Уксусная кислота из хлороформа в воду	Без ПАВ	0	2,8
	Сольвар	1,0	2,8
		5,0	2,8
Уксусная кислота из диэтилхлорэтана в воду	Без ПАВ	0	2,7
	Сольвар	1,0	2,8
		5,0	2,8

* Концентрация выражена в моль/л.

Дальнейшее развитие и подтверждение этого взгляда дано в работе [42]. Увеличение взаимосмешиваемости жидкостей фаз у границы раздела при массопереносе приводит к возрастанию растворимости отдающей фазы в принимающей вследствие повышения концентрации экстрагируемого компонента. При движении слоев жидкости с повышенной концентрацией от поверхности раздела в глубь принимающей фазы происходит растворение переносимого вещества в свежих порциях жидкости, сопровождающееся выпадением эмульсии жидкости отдающей фазы в принимающей. Благодаря наличию противотока растворителей из-за обеднения пограничного слоя отдающей фазы переносимым веществом образование эмульсии может происходить и в отдающей фазе.

Основываясь на изложенном, можно предположить, что $C_{кр}$ соответствует той концентрации переносимого вещества, при ко-

торой начинает ощущаться рост взаимосмешиваемости фаз у границы раздела.

По данным о составе равновесных фаз в исследуемых системах определяли зависимость равновесной концентрации растворителя отдающей фазы в принимающей фазе (C_p) от концентрации переносимого вещества в отдающей фазе (C_1). Далее по экспериментально найденным значениям $C_{кр}$ на рис. 3-15 определяли соответствующие им значения $C_p^{кр}$, т. е. C_p при $C_1 = C_{кр}$.

Возникновение самоэмульгирования сопоставляли с пересыщением принимающей фазы растворителем отдающей фазы

$$\Delta C = C_p - C_p^{кр}$$

где $C_p - C_p^{кр}$ — разность концентраций растворителя у границы раздела и в объеме принимающей фазы.

В момент наслаивания фаз $C_p^{кр}$ соответствует растворимости вещества отдающей фазы в принимающей в отсутствие переносимого вещества. При $C_p^{кр} \ll C_p$ имеем: $\Delta C = C_p$.

На рис. 3-15 приведены данные для систем, отличающихся переносимыми веществами, растворителями, направлением переноса, которые подтверждают рассмотренный механизм появления самоэмульгирования при массопереносе. В работе [42] установлено, что потоки становятся визуально заметны при концентрациях переносимого вещества в отдающей фазе, обеспечивающих

ТАБЛИЦА 3-22. Влияние самопроизвольной поверхностной конвекции (СПК) и скорости массопереноса на $C_{кр}$ (42)

Экстрагируемый компонент — уксусная кислота		$C_{кр}$, моль/л	$\frac{dC}{Sd\tau}$, моль/(м ² ·дм ²)	Концентрация сольвара, кг/м ³	Наличие СПК
отдающая фаза	принимающая фаза				
Четыреххлористый углерод	Вода	2,3	0,07 0,06	0	Да
	Водный раствор сольвара	2,4	0,02 0,02	10	Нет
Дихлорэтан	Вода	2,7	0,28 0,21 0,21	0	Да
	Водный раствор сольвара	2,8	0,32 0,023	5	Нет
	Вода	3,5	0,026 0,12 0,14	0	Да
Толуол	Водный раствор сольвара	3,1	0,14 0,04	1	Нет
	То же	3,1	0,04 0,04	10	»
	Вода	2,4	0,04 0,06	0	—

увеличение ее растворимости в растворителе принимающей фазы на 0,5—3%, т. е. при перепаде растворимости между насыщенным пограничным слоем и объемом экстрагирующей фазы, равном 0,5—3%.

Таким образом, имея данные о составе равновесных фаз в трехкомпонентной системе, можно заранее предсказать, в каких системах и при каких концентрациях будет наблюдаться самоэмульгирование.

Условия возникновения самоэмульгирования при массопереносе не связаны с устойчивостью полученных эмульсий.

Видимо, разновидностью самоэмульгирования при массопереносе является метод получения эмульсий, называющийся *in situ*. Метод состоит в том, что ПАВ (например, карбоновая кислота или амин) растворяется в органической фазе, а связывающий реагент (например, минеральная кислота или щелочь) — в водной. При массопереносе, сопровождающемся химической реакцией, происходит эмульгирование органической фазы.

Некоторые авторы [46, 47] находили связь между солюбилизацией и эмульгированием методом *in situ*. На это же указывал и Бернштейн [48] в книге, посвященной данному методу. Однако он показал, что самоэмульгирование *in situ* происходит при низких значениях межфазного натяжения. Вследствие того, что Бернштейн изучал процесс эмульгирования высоковязких систем — битумов, точно определить низкие значения поверхностного натяжения он не смог; не установлено также соответствие возникновения самоэмульгирования условию Ребиндера. Таким образом, вопрос о механизме эмульгирования методом *in situ* нельзя считать окончательно установленным.

ПЕНООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПАВ

Несмотря на многовековую историю и большое практическое значение, пены исследованы до сих пор далеко не полностью и многие вопросы их теории остаются неясными.

Пена — высококонцентрированная гетерогенная система газ—жидкость, в которой пузырьки газа разделены тонкими плоскими прослойками жидкости, образующими замкнутые соты. От высококонцентрированной эмульсии пены отличаются тем, что жидкость дисперсной фазы заменена газом. Низкоконцентрированные дисперсии газа в жидкости называются газовыми эмульсиями.

Принципиально причины устойчивости пен те же, что у высококонцентрированных эмульсий, однако наличие газовой фазы и более плоских пленок привносит ряд особенностей во многие свойства пен.

В отличие от эмульсий, которые в ряде случаев устойчивы в течение многих лет, а минимально — дни или недели, пены, за небольшим исключением (твердые пены), устойчивы в течение минут или часов. Гетерогенные эмульсионные системы, сущест-

вующие при перемешивании или устойчивые в течение минут, не рассматриваются в теории эмульсий как устойчивые, а лишь как дисперсии. ПАВ при этом играют роль диспергаторов. Это сложилось исторически и, видимо, выдвинуто практическими требованиями к эмульсиям.

Меньшая устойчивость пен, по сравнению с эмульсиями, обусловлена тем, что пленки пен микронной толщины легко подвержены внешним воздействиям (движение воздуха, испарение и т. д.). Лишь в условиях строгой герметизации в неподвижном сосуде пены приближаются по устойчивости к высококонцентрированным эмульсиям, стабилизированным теми же ПАВ, в которых пленки непрерывной фазы защищены от испарения и других воздействий жидкостью дисперсной фазы.

В некоторых случаях пены настолько устойчивы, что жидкость дисперсной фазы испаряется, а пена остается в виде твердого каркаса поверхностно-активных веществ — так называемые твердые пены.

Относительно небольшое время жизни пен обусловило тот факт, что пенообразователями и стабилизаторами их считаются практически все ПАВ — как коллоидные, так и типа жирных кислот и спиртов, которые не являются стабилизаторами эмульсий, — хотя характер стабилизации этими классами ПАВ различен.

Методы оценки пенообразующей способности ПАВ

В настоящее время существует ряд критериев для оценки пенообразования [9]:

1. *Свойства одинарной пленки.* Еще Плато установлено, что время жизни пленки обратно пропорционально ее площади поверхности, так что сравнивать пенообразующую способность различных ПАВ необходимо при одинаковой площади поверхности пленки.

2. *Время жизни пузырьков.* Чем меньше пузырек, тем он устойчивее [49—51].

3. *Время жизни пены.* Для определения времени жизни или времени полураспада существует ряд приборов, описанных в книге Бикермана [9] и в других литературных источниках.

4. *Высота столба или объем пены.* Оба показателя являются полуколичественными, так как зависят от условий получения пены, сосуда, скорости подачи газа и т. д. В зависимости от размера пузырьков объем или высота столба пены резко изменяются. Количественными эти показатели могут быть при учете дисперсионного состава пены. Как и в случае эмульсии, общая поверхность пузырьков пены является более объективной, независимой от исследователя и методов получения характеристикой. Однако иногда методы оценки по высоте столба или объему пены успешно используются, тем более что определить дисперсность пен значительно сложнее, чем эмульсий.

5. Методы, включающие в критерий несколько первичных параметров. Вероятно, одним из первых в этом ряду стоит критерий, предложенный Ледерером [52] и представляющий отношение объема жидкости, перешедшего в пену, к объему газа. Критерий более объективен, чем объем или высота столба пены.

Сойфером [53] для оценки пенообразования в ферментерах при производстве антибиотиков использован критерий, представляющий собой функцию высоты подъема пены H_n за время τ_n и времени жизни пены $\tau_{ж}$:

$$q = \frac{H_n \tau_{ж}}{\tau_n}$$

Пригородовым [54] предложено уравнение пенообразования

$$V_n = \theta \left(\frac{dn}{dt} \right)^2 + k \frac{dn}{dt}$$

где V_n — объем пены; $\theta (dn/dt)$ — объем воздуха в пене; dn/dt — скорость разрушения пены; θ — коэффициент, характеризующий скорость разрушения; $k (dn/dt)$ — объем воздуха в газовой эмульсии; k — коэффициент.

Однако критерии и уравнения включают в себя независимые параметры, такие, как количество образовавшейся пены, ее устойчивость и диспергируемость газа. Следовательно, в некоторых случаях сравниваются пены, отвечающие одинаковым критериям, но обладающие различными свойствами.

Критерии типа q пригодны при сравнении технологических свойств пен, а не для определения пенообразующей способности ПАВ. В этом отношении уравнение Пригородова имеет преимущество, так как в нем устойчивость и диспергируемость отражаются разными коэффициентами.

При определении пенообразующей способности ПАВ необходимо знать:

а) насколько устойчивой получается пена с помощью данного ПАВ, т. е. время жизни или время полураспада пены, так как константу скорости коалесценции пены в настоящее время определить трудно;

б) какое количество пены можно получить с помощью данного ПАВ; характеристиками являются максимальная поверхность, которую может стабилизировать данное ПАВ, и объем полученной пены; обе характеристики связаны друг с другом дисперсностью;

в) условия, при которых ПАВ является стабилизатором; эти условия сводятся к выявлению зависимости устойчивости пены от концентрации ПАВ.

Чтобы проанализировать связь структуры ПАВ с их пенообразующими свойствами, необходимо рассмотреть механизм стабилизирующего действия ПАВ. В литературе по ряду принципиальных вопросов механизма пенообразования не существует единого

мнения. Так, Барч [55], Зонтаг [10], Венстрем и Ребиндер [56] указывают, что максимальная устойчивость пен наблюдается при концентрациях ПАВ более низких, чем те, при которых достигаются насыщенные адсорбционные слои. Шелудко и Эксерова [12, 57] предположили, что только при насыщенном адсорбционном слое наблюдается высокая устойчивость пен, при этом на поверхности пленок появляются черные пятна. Такой вывод сделан при сравнении зависимостей времени жизни пены, изменения поверхностного натяжения и потенциала диффузного электрического слоя с концентрацией, при которой образуются черные пятна.

В работе [58] рассмотрена пенообразующая способность коллоидных ПАВ типа мыл и истинно растворимых ПАВ (карбоновые кислоты, спирты и т. д.). Для спиртов и кислот характерно наличие определенной концентрации, при которой наблюдается их оптимальная пенообразующая способность. Для изоамилового спирта стабильность пены и единичного пузырька достигает максимального значения при $52 \cdot 10^{-3}$ и $41 \cdot 10^{-3}$ моль/л, соответственно (рис. 3-16).

В то же время определенное из изотермы поверхностного натяжения значение концентрации, при которой достигается насыщение адсорбционного слоя, составляет $50 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Существование максимума для подобного рода ПАВ неоднократно наблюдалось [55, 56]. Ниже приведены [58] значения оптимальных концентраций $C_{\text{опт}}$ пенообразования для ряда кислот, по данным Барча [55], в сравнении с концентрациями ПАВ C_m , при которых достигается предельная адсорбция этих кислот:

Кислота	$C_m \cdot 10^3$, моль/л	$C_{\text{опт}} \cdot 10^3$, моль/л	Кислота	$C_m \cdot 10^3$, моль/л	$C_{\text{опт}} \cdot 10^3$, моль/л
Муравьиная	3160	450	Капроновая	5,0	7,5
Уксусная	890	200	Энантовая	1,3	1,5
Пропионовая	250	250	Каприловая	0,35	0,25
Масляная	63	1000	Пеларгоновая	0,10	0,07
Валериановая	18	15			

Как видно из данных таблицы, для всех кислот (кроме двух первых членов ряда, а также для масляной кислоты, которая, и по данным Барча, показала завышенные значения $C_{\text{опт}}$ в ряду жирных кислот) можно заметить соответствие между $C_{\text{опт}}$ и C_m .

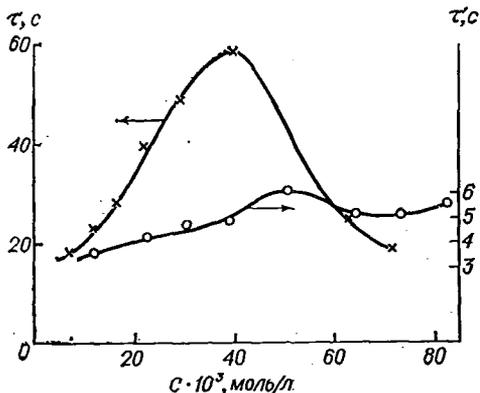


Рис. 3-16. Зависимость времени жизни пузырька (τ) и пены (τ') от концентрации изоамилового спирта.

Для коллоидных ПАВ характер зависимости времени жизни пузырька и пены изменяется. Абсолютные значения времени жизни увеличиваются до нескольких суток. После достижения концентрации C_m и до критической концентрации мицеллообразования наблюдается резкое возрастание устойчивости пузырька $C_{уст}$ и пены $C'_{уст}$ (рис. 3-17 и 3-18). Из данных табл. 3-23 видно, что концентрации, которым соответствует резкое повышение времени жизни пузырька и пены, практически совпадают с C_m .

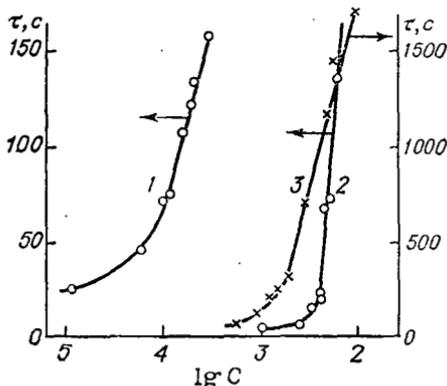


Рис. 3-17. Зависимость времени жизни пузырька от концентрации ПАВ: 1 — цетилтриметиламмоний бромид; 2 — гидрохлорид додециламина в 0,1 М растворе HCl; 3 — додецилсульфат натрия.

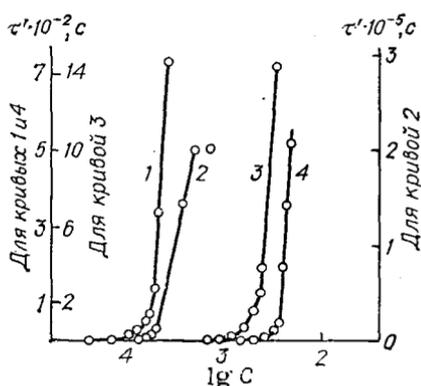


Рис. 3-18. Зависимость времени жизни пены от концентрации ПАВ: 1 — цетилтриметиламмоний бромид; 2 — гидрохлорид гексадециламина в 0,1 М растворе HCl; 3 — додецилсульфат натрия; 4 — гидрохлорид додециламина в 0,1 М растворе HCl.

Показано [58] также, что при концентрации коллоидных ПАВ выше C_m остаточная концентрация $C_{ост}$, т. е. концентрация ПАВ в растворе после многократной сепарации пены из раствора до тех пор, пока пенообразование не прекращается, доходит до постоянного минимального значения, близкого C_m . Ниже C_m изменения концентрации в растворе не происходят. Эти результаты подтверждают необходимость насыщения адсорбционного слоя для образования устойчивой пены.

Иная картина наблюдается в случае низкомолекулярных истинно растворимых ПАВ. Наличие максимума пенообразования при концентрации ПАВ в объеме, соответствующей насыщению адсорбционного слоя, приводит к тому, что при пропускании воздуха через раствор не происходит концентрирования ПАВ в пене, так как при исходной концентрации, большей или меньшей C_m , устойчивость пены низка и остаточная концентрация совпадает с исходной.

На рис. 3-18 наблюдается увеличение устойчивости пены и после достижения C_m , т. е. Γ_m на поверхности. Проанализируем причины этих фактов.

ТАБЛИЦА 3-23. Значения C_m и характеристики пенообразующей способности изоамилового спирта и коллоидных ПАВ

ПАВ	Концентрация, моль/л			
	$C_m \cdot 10^3$	$C_{ост} \cdot 10^3$	$C_{уст} \cdot 10^3$	$C'_{уст} \cdot 10^3$
Изоамиловый спирт	50	—	41	52
Гидрохлорид додециламина	3,8	3,8	3,7	3,8
Гидрохлорид гексадециламина	0,22	0,13	—	0,19
Додецилсульфат натрия	1,0	1,2	1,25	1,3
Цетилтриметиламмоний бромид	0,13	0,1	0,08	0,13
Лаурат калия	1,5	1,8	—	—
Мирилат калия	0,6	0,8	—	—

В соответствии с механизмом коалесценции пены (см. стр. 156) скорость этого процесса должна быть пропорциональна поверхностному натяжению (движущая сила коалесценции), средней поверхности $S_{пл}$ элементарной пленки пены [9] и числу n пузырьков в пене:

$$\frac{dn}{dt} = K\sigma S_{пл} n^2 \quad (3-9)$$

Константа скорости коалесценции для пен по аналогии с эмульсиями может быть записана как:

$$K = Z \exp\left(-\frac{W}{RT} \frac{\Gamma}{\Gamma_m} a\right)$$

Тогда уравнение (3-9) примет вид:

$$\frac{dn}{dt} = \sigma S_{пл} Z \exp\left(-\frac{W}{RT} \frac{\Gamma}{\Gamma_m} a\right) n^2 \quad (3-10)$$

С помощью этой формулы можно объяснить многие факты:

1. Увеличение устойчивости пены после достижения C_m . С ростом концентрации ПАВ поверхностное натяжение уменьшается и после C_m . Вследствие этого понижается и скорость разрушения пены (см. рис. 3-17, 3-18) для коллоидных ПАВ.

2. Чем больше поверхность пленок пены, тем она менее устойчива.

3. Чем больше работа адсорбции ПАВ, тем устойчивее пена. После появления на поверхности капелек жидких спиртов или кислот устойчивость пен понижается (см. рис. 3-16), так как десорбция возможна в органическую фазу, при этом $W_o < W_b$ (см. табл. 1-10).

Факторы, определяющие устойчивость пен

Как и в эмульсиях, на устойчивость пен влияют следующие факторы:

1. *Геометрия молекулы.* В пенах, в отличие от эмульсий, стабилизаторами являются молекулы ПАВ, имеющие форму как «клина», так и «цилиндра». Объясняется это тем, что пленки пен плоские и геометрия молекулы, следовательно, влияет не столь значительно.

2. *Энергетика адсорбции ПАВ.* Следует учитывать, что для получения высокоустойчивых пен (время жизни — часы) надо применять те же коллоидные ПАВ (см. условие на стр. 156), что и для стабилизации устойчивых эмульсий. Малоустойчивые пены (время жизни — минуты) образуются, если применять ПАВ типа спиртов, карбоновых кислот и т. д.

3. *Концентрационный фактор.* Из вышеприведенного материала видно [58], что ПАВ являются стабилизаторами пен при достижении концентрации, обеспечивающей насыщенный адсорбционный слой. Малоустойчивые пены, стабилизированные коллоидными ПАВ, могут образовываться и до достижения предельной адсорбции.

Нельзя согласиться с отнесением к факторам устойчивости пен процесса стекания, т. е. уменьшения количества непрерывной фазы в пене благодаря вытеканию жидкости из пленок пены, приводящего к их утоньшению. Обзор этого явления дан в книге Бикермана [9]. Здесь лишь кратко остановимся на зависимости стекания от концентрации и природы ПАВ.

Арбузов и Гребенщиков [59] показали, что скорость стекания пены, стабилизированной 0,2 и 2% сапонина, одинакова.

Ледерер [52] исследовал зависимость между стеканием и устойчивостью и нашел, что это два несвязанных между собой явления, так как стекание, в отличие от устойчивости, практически не зависит от природы и концентрации ПАВ.

Показатель количества пены, получаемой с помощью данного раствора ПАВ

Как и в эмульсиях, наиболее объективным и независимым от метода определения и «руки» экспериментатора показателем является максимальная межфазная поверхность пены, которую можно рассчитать по уравнению (3-4), при этом $S_{\text{ост}} \ll S_0$.

В отличие от эмульсий, в пенах не отработаны достаточно точные методы определения поверхности и дисперсности. Максимальный объем пены V_{∞} и максимальная поверхность S_{∞} связаны дисперсностью.

Нижний предел концентрации, при которой ПАВ является пенообразователем

Как показано выше, пена «существует» после достижения предельной адсорбции. (Существование твердых пен еще раз неоспоримо доказывает это положение.) До этой концентрации образующаяся в сильном воздушном потоке пена неустойчива. Методы расчета и определения концентрации, при которой достигается предельная адсорбция, приведены на стр. 159, 170.

Влияние неорганических электролитов на пенообразующую способность ПАВ

Единая точка зрения и подробный обзор влияния электролитов на пенообразующую способность отсутствуют. В ряде работ [55, 60, 61] отмечается увеличение пенообразующей способности ионогенных ПАВ в присутствии неорганических электролитов, которая достигает максимума при ККМ [60]. Барч показал [55], что добавление солей к растворам неколлоидных ПАВ (таких, как спирты, карбоновые кислоты и т. д.) снижает пенообразующую способность этих веществ. Ниже этот вопрос рассмотрен на примере коллоидных и неколлоидных ПАВ.

На рис. 3-19 приведены изотермы поверхностного натяжения водных растворов октанола в присутствии хлорида натрия [62]. Из данного рисунка видно, что на C_m изменение концентрации соли практически не оказывает никакого влияния. По данным изотермам рассчитаны значения работы адсорбции (по методикам, приведенным в главе 2). Они оказались равными 23,4—25,0 кДж/моль. Теоретическое значение работы адсорбции, рассчитанное по формуле (см. стр. 123) $W_{\text{теор}} = 1,47n$ (где n соответствует всем СН-связям алифатической цепи спирта), равно 24,9 кДж/моль. Следовательно, положение молекул спирта на поверхности раздела фаз не зависит от присутствия электролита в растворе. Из данных рисунка видно, что при больших концентрациях поваренной соли характер изотерм поверхностного натяжения резко изменяется, при этом на поверхности воды появляются мельчайшие капельки октанола.

На рис. 3-20 приведена зависимость времени жизни пузырька на поверхности воды от концентрации октанола и хлорида натрия, которая моделирует пенообразующую способность ПАВ.

В растворах спирта без электролита существует максимум пенообразования, соответствующий C_m . При концентрациях октанола ниже C_m изменение содержания хлорида натрия в растворе приводит к появлению максимума при $C_{\text{NaCl}} = 2,5$ моль/л (см. рис. 3-19, кривые 1 и 2). Для этих концентраций полное подавление пенообразования происходит при $C_{\text{NaCl}} = 5,5$ моль/л, т. е. практически в насыщенном растворе. При концентрации октанола, равной или большей C_m , добавление хлорида натрия уменьшает

время жизни пузырька (кривые 3—6 на рис. 3-19). Прекращение пенообразования наступает при появлении на поверхности капелек октанола, и тем раньше, чем выше концентрация спирта. Причина состоит в том, что появляется возможность десорбции молекул в капле, что энергетически более выгодно, чем десорбция в водную фазу. Действительно, для спирта работа десорбции в собственную фазу равна разности энергетических состоя-

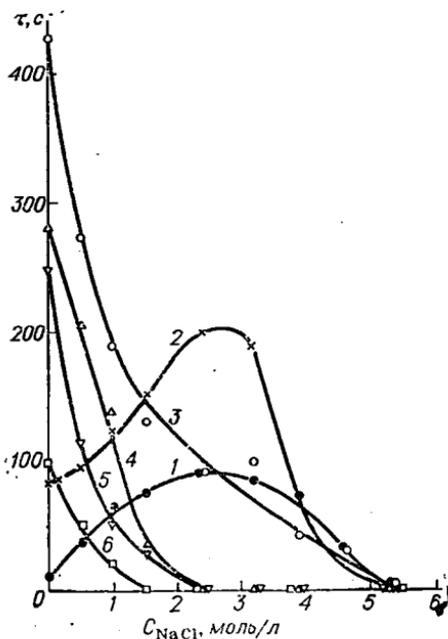
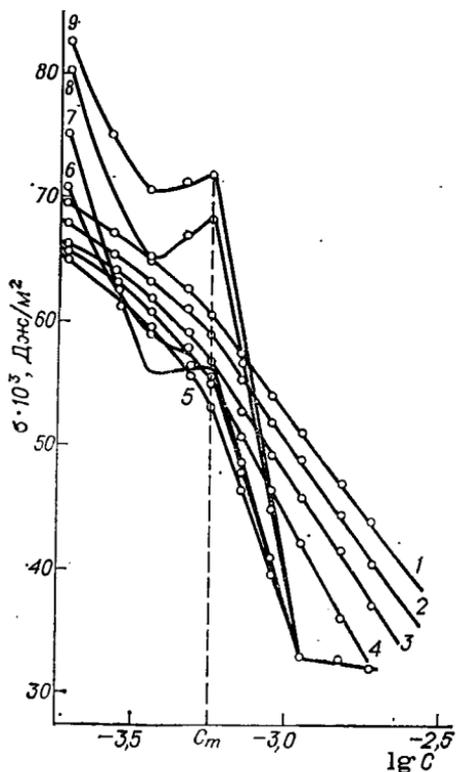


Рис. 3-19. Изотермы поверхностного натяжения растворов октанола. Концентрация NaCl, моль/л:

1 — 0; 2 — 0,51; 3 — 1,00; 4 — 1,49; 5 — 2,43; 6 — 3,18; 7 — 3,91; 8 — 4,61; 9 — 5,28.

Рис. 3-20. Зависимость времени жизни пузырька от концентрации NaCl. Концентрация октанола $C \cdot 10^3$, моль/л:

1 — 0,189; 2 — 0,398; 3 — 0,567; 4 — 1,13; 5 — 1,51; 6 — 1,89.

ний ОН-группы в воде и спиртовой фазе и составляет всего 5,85 кДж/моль (см. главы 1 и 2, табл. 1-13), в то время как работа десорбции октанола с поверхности вода—воздух в водную фазу равна $1,47 \cdot 17 = 25$ кДж/моль.

Иная картина наблюдается в случае растворов коллоидных ПАВ. Приведенные на рис. 3-21 изотермы поверхностного натяжения гидрохлорида додециламина свидетельствуют об уменьшении C с увеличением концентрации C_i противоиона. Зависимость C_m от C_i (рис. 3-22) описывается уравнением, аналогичным зави-

симости растворимости и ККМ от концентрации высаливающего компонента:

$$\lg C_m = -A \lg C_i + B$$

В табл. 3-24 представлены значения работы адсорбции, найденные по изотермам поверхностного натяжения, подобным приведенным на рис. 3-21. Из этих значений W определено по методикам,

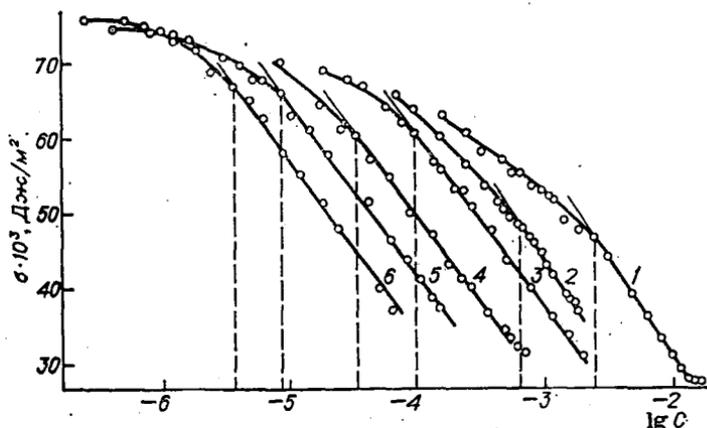


Рис. 3-21. Изотермы поверхностного натяжения растворов гидрохлорида додециламина. Концентрация ионов хлора $C \cdot 10^3$, моль/л:

1 — 2,6; 2 — 10,7; 3 — 100; 4 — 500; 5 — 1000; 6 — 2020.

изложенным в главе 2 [см. уравнение (2-12)], число групп CH_2 , перешедших при адсорбции из водной фазы в поверхностную:

$$n_{\text{п}} = 0,5 \left(\frac{W}{1,47} - 1 \right)$$

Как видно из данных таблицы, с возрастанием концентрации противоиона все большее число метиленовых групп переходит из водной в поверхностную фазу ($n_{\text{п}}$). В растворах гидрохлорида додециламина при концентрации поваренной соли примерно 2 моль/л в водной фазе остается только полярная часть молекулы. С возрастанием числа метиленовых групп, перешедших из одной фазы в другую, уменьшается объемная концентрация ПАВ (C_m), при которой наступает насыщение адсорбционного слоя (см. рис. 3-21). Как указывалось, расположение молекул спиртов на поверхности раздела фаз не зависит от электролита, так как и в его отсутствие практически все метиленовые группы алифатической цепи ПАВ находятся в поверхностной фазе. Такое расположение характерно для всех неионогенных неколлоидных низкомолекулярных ПАВ, например карбоновых кислот, аминов и т. д. Действительно, полулогарифмическая зависимость C_m от общего

числа метиленовых групп в молекуле алифатического амина-основания (в 0,01 М растворе едкого натра) совпадает с зависимостью $\lg C_m$ от числа перешедших в поверхностную фазу метиленовых групп солей аминов (рис. 3-23). Таким образом, закономерности

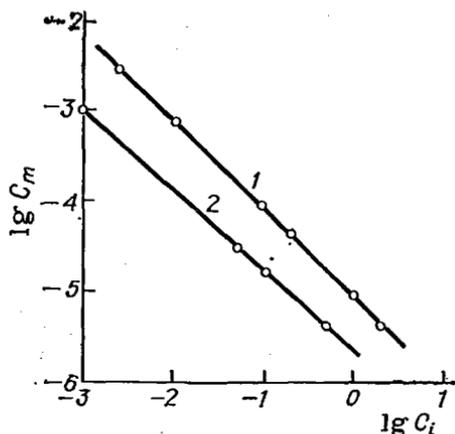


Рис. 3-22. Зависимость C_m от концентрации C_i противоионов в растворах гидрохлоридов додециламина (1) и тетрадециламина (2).

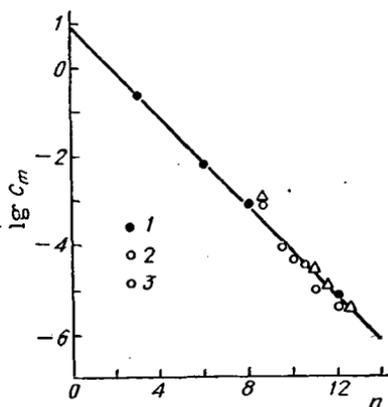


Рис. 3-23. Зависимость C_m от числа n метиленовых групп молекулы ПАВ, перешедших из водной фазы в воздух: 1 — амин в 0,01 М растворе NaOH; 2 — гидрохлорид додециламина; 3 — гидрохлорид тетрадециламина.

неионогенных неколлоидных соединений справедливы и для ионогенных коллоидных ПАВ с учетом числа метиленовых групп, перешедших из водной фазы на поверхность.

ТАБЛИЦА 3-24. Влияние концентрации противоионов (C_i) на пенообразующую способность ПАВ и положение углеводородных цепей в адсорбционном слое

ПАВ	Концентрация, моль/л				Работа адсорбции, кДж/моль		n_{II}
	$C_i \cdot 10^3$	$C_m \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^3$	$C_1 \cdot 10^3$	$W_{теор}$	$W_{эксп}$	
Гидрохлорид додециламина	2,6	2,6	2,6	3,8	36,8	25,5	8,0
	10,7	0,66	0,65	0,66		26,4	8,5
	100	0,087	0,085	0,083		29,3	9,5
	200	0,045	0,045	0,047		30,5	10,0
	500	0,034	0,030	0,029		31,8	10,5
	1000	0,009	0,10	0,10		33,5	11,0
Гидрохлорид тетрадециламина	2020	0,004	0,005	0,004	41,9	36,4	12,0
	1,0	1,00	0,80	0,70		26,4	8,5
	50	0,029	0,20	0,019		34,3	11,0
	100	0,012	0,010	0,008		35,8	11,5
	500	0,0034	0,0025	0,0020		37,7	12,5

Изменение C_m под действием электролита связано с пенообразованием растворов ПАВ. Концентрация гидрохлоридов додецил- и тетрадециламина, при которой образуется устойчивая пена [58] (C_2), и остаточная концентрация после многократной сепарации пены (C_1) хорошо согласуются со значением C_m (см. табл. 3-24).

Следовательно, изменение пенообразующих свойств ПАВ в присутствии электролитов связано с концентрацией ПАВ в растворе, при которой на поверхности раздела фаз достигается предельная адсорбция (C_m), изменение же последней вызвано переходом алифатической цепи из водной фазы на поверхность. Значение C_m уменьшается с повышением концентрации противоионов в случае ионогенных ПАВ и не зависит от содержания электролита в случае неколлоидных неионогенных ПАВ.

МЕТОД АНАЛИЗА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ УЛЬТРАЗВУКА

Эмульсии и суспензии. Среди наиболее актуальных проблем в науке о ПАВ следует выделить оценку эффективности их действия, при этом одним из наиболее важных параметров является дисперсность стабилизированных ПАВ систем. Даже такое свойство, как устойчивость, оценивается по изменению дисперсности во времени.

В первом издании книги [63] дан обзор существующих инструментальных методов анализа дисперсных систем. В данном разделе лишь кратко укажем на некоторые закономерности прохождения ультразвука через дисперсии, которые делают этот метод особенно перспективным. Методы анализа с помощью слабых ультразвуковых колебаний позволяют осуществлять измерения непосредственно в объеме аппарата, с достаточно толстым слоем дисперсии, без разрушения системы и изменения ее дисперсности. Аппаратура для измерения проста — используются типовые радиотехнические приборы.

В литературе [64, 65] обычно приводят зависимости коэффициента поглощения ультразвука α от радиуса r частицы (рис. 3-24), при постоянной концентрации дисперсной фазы. Зависимость же α от объемной концентрации дисперсной фазы (C_{06}) выражается графиком (3-25). Сложный характер этих зависимостей объясняется [66] существованием нескольких механизмов поглощения ультразвука дисперсной системой: рассеяние, термические потери и потери, обусловленные различной скоростью движения частиц и дисперсной среды при распространении волн, что вызывает трение частиц о среду. Эта теория логична, но не подтверждается экспериментом — расхождение между теорией и практикой в большинстве систем составляет 100 и даже 200% [67]. Это и понятно, поскольку указанные зависимости с физической точки зрения не строгие, ибо с изменением дисперсности при одинаковом

соотношении объемов фаз изменяется не только размер частиц, но и их число, т. е. сразу два параметра.

В работе [67] произведен пересчет коэффициента α на одну частицу делением α , найденного обычным методом, на число частиц в системе. α' — коэффициент потерь ультразвука на одну частицу. Зависимость этого коэффициента от размера частицы выражается кривой без экстремумов, выпрямляющейся в логарифмических координатах (рис. 3-26) и описываемой формулой

$$\alpha' = kr^B \quad (3-11)$$

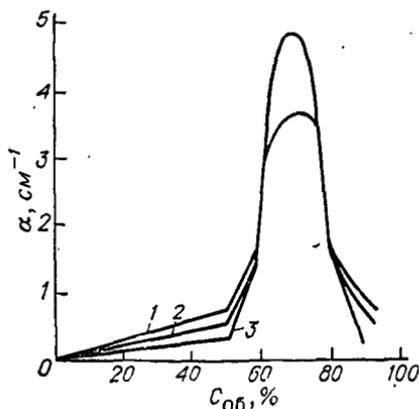
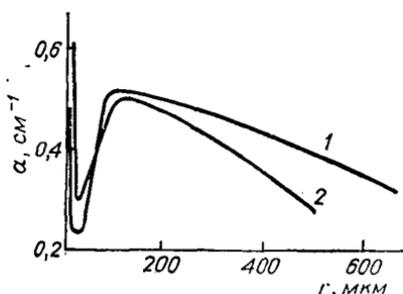


Рис. 3-24. Зависимость коэффициента поглощения ультразвука α от среднего радиуса капли r эмульсий вазелинового (1) и касторового (2) масел при 5 МГц и 40% концентрации масла в воде.

Рис. 3-25. Зависимость коэффициента поглощения ультразвука α от объемной концентрации $C_{об}$ дисперсной фазы эмульсии октана.

Частота, МГц: 1 — 8; 2 — 5; 3 — 3.

где k — волновое число, $k = 2\pi/\lambda$; λ — длина волны; B — коэффициент, колеблющийся от 3 до 4 для всех эмульсий. [В случае суспензий он практически постоянен и равен 3,3 (табл. 3-25).]

В работе [67] обобщены данные различных авторов и показано, что практически все исследованные в мировой литературе системы описываются формулой (3-11).

С учетом потерь в дисперсионной среде (α_0) зависимость $\alpha' = f(r)$ принимает вид:

$$\alpha' = \frac{2\pi}{\lambda} r^B + \alpha_0 \quad (3-12)^*$$

Выражение для суммарного коэффициента потерь ультразвука ($\alpha_c = \alpha + \alpha_0$) при $C = \text{const}$ как для эмульсий, так и для суспензий будет иметь вид:

$$\alpha_c = \frac{3}{4} \frac{C}{\pi} \alpha_0 r^{-3} + \frac{3}{2} \frac{C}{\lambda} r^{B-3} \quad (3-13)$$

* Размерный коэффициент, равный $(1 \text{ см})^{-3}$, в уравнение (3-12) не включен. Он должен быть учтен в случае выражения радиуса в других единицах.

Уравнение (3-13) показывает, что акустические потери в дисперсной системе со множеством частиц аддитивны.

Единая зависимость позволяет создать простую систему анализа всех эмульсий и суспензий.

Пены. В настоящее время анализ удельной поверхности пен преимущественно осуществляется путем фотографирования пены с последующей обработкой фотографий. Этот метод трудоемок и требует длительного времени для получения достоверных результатов, так как необходимо просчитать размеры сотен ячеек пены.

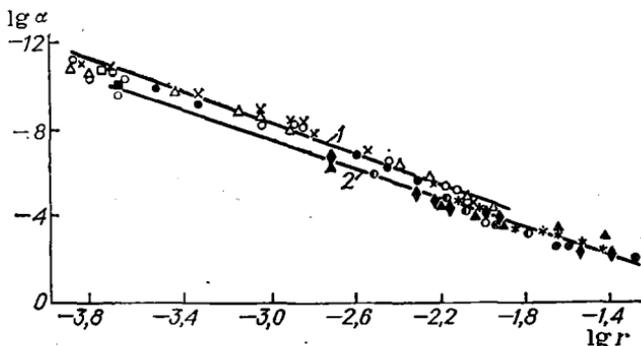


Рис. 3-26. Зависимость коэффициента потерь ультразвука от среднего размера частиц различных эмульсий (1) и суспензий (2) [67].

Известен оптический метод, заключающийся в том, что через объем пены пропускают свет, который затем попадает на фотоэлемент. Оптический метод обладает недостатками, затрудняющими его использование; видимый свет проходит только через тонкие слои пены, причём анализируются крупноячеистые пены, прозрачные для света.

Этих недостатков лишен ультразвуковой метод, при котором через пену пропускают слабый ультразвук высокой частоты примерно 0,5—1 МГц. Ультразвуковые колебания более высокой частоты полностью поглощаются пеной [68], а при меньших частотах зависимость коэффициента потерь ультразвука от размера пузырьков выражена слабо. Коэффициент потерь ультразвука не зависит от природы и концентрации ПАВ, а определяется лишь дисперсностью пены, а также частотой ультразвука (рис. 3-27). Данная зависимость описывается формулой:

$$\alpha = \frac{r}{Ar + B} = \frac{1}{A + B/r} \quad (3-14)$$

При $r \rightarrow \infty$ (переход от пены к воздуху) значение $1/A$ должно совпадать с коэффициентом потерь в воздухе на данной частоте. Действительно, на частоте 1 МГц $A = 3,99 \text{ см}^{-1}$, $B = -4,20 \text{ см}^2$. Отсюда:

$$\lim \alpha = \lim \frac{1}{A + B/r} = 0,25 \text{ см}^{-1}$$

ТАБЛИЦА 3-25. Значение коэффициента B в уравнении (3-11) для ряда эмульсий и суспензий

Наименование эмульсий и суспензий	Частота, МГц	$\frac{2\pi}{\lambda}$	$B_{\text{средн}} \pm \Delta B$
Эмульсии:			
смеси хлороформа с гексаном	0,5	21	$4,1 \pm 0,22$
	1	42	$3,7 \pm 0,18$
	3	125	$3,5 \pm 0,17$
хлороформа	0,5	21	$3,8 \pm 0,29$
	1	42	$3,8 \pm 0,23$
	3	125	$3,6 \pm 0,22$
	5	210	$3,5 \pm 0,16$
дихлорэтана	3	125	$3,8 \pm 0,22$
	5	210	$3,6 \pm 0,12$
	9	375	$4,0 \pm 0,16$
трансформаторного масла, веретеного масла, силиконового масла	15	630	$4,0 \pm 0,18$
	21	875	$4,0 \pm 0,15$
	5	210	$3,7 \pm 0,12$
толуола	3	125	$3,7 \pm 0,14$
	5	210	$3,6 \pm 0,13$
вазелинового масла	5	210	$3,6 \pm 0,13$
	Суспензии:		
силикагеля, полистирола, гидрокортизона, алмазного порошка, щавелевой кислоты, серы, соли серебра валериановой, лимонной винной кислоты	5	210	$3,2 \pm 0,13$
	3	125	$3,4 \pm 0,14$

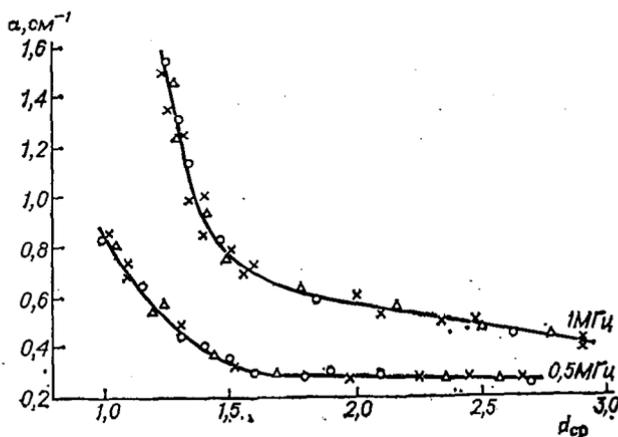


Рис. 3-27. Зависимость коэффициента потерь ультразвука α от среднего «диаметра» $d_{\text{ср}}$ пузырьков пен на частоте 0,5 МГц и 1,0 МГц. Пены стабилизированы различными ПАВ [68].

Значение коэффициента акустических потерь в воздухе, приведенное в книге Бергмана [69], точно согласуется с полученным значением.

Описанные зависимости легли в основу разработки приборов, осуществляющих контроль и управление получением дисперсных систем непосредственно в рабочем объеме аппарата в реальном масштабе времени [63].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамзон А. А., Киселева В. М., Вольфензон И. И.* — Коллоидн. ж., 1976, т. 38, № 6, с. 1162—1165.
2. *Шерман Ф. Эмульсии.* Пер. с англ./Под ред. А. А. Абрамзона. Л., Химия, 1972. 448 с.
3. *Абрамзон А. А., Малахова Е. Е., Макагонова Н. Н. и др.* — Коллоидн. ж., 1973, т. 35, № 5, с. 951—954.
4. *Hölscher F.* Dispersionen sintetischer Hochpolymerer. Bd. 1. Berlin, Springer, 1969, 182 S.
5. *Becher P.* Emulsions. New York, Cherman Ltd., 1965, 440 p.
6. *Абрамзон А. А., Славина З. Н.* — ДАН СССР, 1969, т. 186, № 1, с. 116—119; Коллоидн. ж., 1969, т. 31, № 5, с. 635—640.
7. *Кремнев Л. Я.* — Автореф. докт. дисс. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1955.
8. *Кремнев Л. Я., Сквирский Л. Я., Абрамзон А. А.* — В кн.: Процессы химической технологии. Л., Наука, 1965, с. 186—190.
9. *Bikerman J. J.* Physical Surfaces. New York, Academic Press, 1970. 475 p.; Foams. New York, Springer Verlag, 1973. 336 p.
10. *Зонтак Г., Штрэнге К.* Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Пер. с нем. Под ред. О. Г. Усырова. Л., Химия, 1973. 150 с.
11. *Круляков Г. М., Казакова В. И., Корецкий А. Ф.* — Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1972 вып. 1, № 2, с. 7—10.
12. *Ekerova D., Sheludko A. D.* — In: Proceedings of the 4th International Congress of Surface Activity. V. 2. Brussel, Gordon a. Breach Sci. Publ., 1964, p. 1097—1105.
13. *Jones M. N., Mysels K. J., Scholten P. C.* — Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, № 5, p. 1336—1348.
14. *Абрамзон А. А., Беглецов В. В., Кнатько В. М. и др.* — Коллоидн. ж., 1972, т. 34, № 2, с. 155—159.
15. *Позднышев Г. Н., Петров А. А.* — Коллоидн. ж., 1967, т. 29, № 4, с. 569—576.
16. *Грищенко А. Д.* — Молочная пром., 1966, № 4, с. 12—17.
17. *Бромберг А. В.* — Коллоидн. ж., 1946, т. 8, № 3, с. 117—126.
18. *Абрамзон А. А., Громов Е. В.* — Там же, 1967, т. 31, № 6, с. 795—799.
19. *Абрамзон А. А., Славина З. Н.* — Коллоидн. ж., 1973, т. 35, № 1, с. 118—121.
20. *Славина З. Н.* Автореф канд. дисс. Л., ЛХФИ, 1972.
21. *Громов Е. В.* — Автореф. канд. дисс. Л., Лен. текстильн. ин-т, 1970.
22. *Friberg S., Wilton I.* — Am. Perfum. a. Cosmetics, 1970, v. 85, № 12, p. 27—30.
23. *Киселева В. М., Вольфензон И. И., Абрамзон А. А.* — Масло-жир. пром., 1974, № 11, с. 24—26.
24. *Сквирский Л. Я., Абрамзон А. А., Чернятьева В. К. и др.* — Коллоидн. ж., 1973, т. 35, № 4, с. 786—789.
25. *Клейтон В.* Эмульсии. Пер. с англ./Под ред. П. А. Ребиндера. М., ИЛ, 1950. 680 с.
26. *Davis J. T.* — In: Proceedings of the 2nd International Congress on Surface Activity. V. 1. London, 1957, p. 425—438.
27. *Osipow L.* Surface Chemistry. New York, Reinhold Pbl., 1962. 484 p.
28. *Абрамзон А. А., Крыжановская Г. Б., Роскин Е. С.* — Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 1974, т. 7, № 8, с. 1150—1154.
29. *Кремнев Л. Я.* — ДАН СССР, 1951, т. 79, № 4, с. 655—657.
30. *Крыжановская Г. Б., Роскин Е. С., Абрамзон А. А.* — Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 1975, т. 8, № 2, с. 294—297.
31. *Равдель А. А., Иенатенко Е. И.* — Коллоидн. ж., 1974, т. 36, № 4, с. 804—807.

32. *Абрамзон А. А., Крыжановская Г. Б.* — Коллоидн. ж., 1975, т. 37, № 6, с. 1146—1148.
33. *Абрамзон А. А., Громов Е. В., Макагонова Н. Н.* — Коллоидн. ж., 1973, т. 35, № 1, с. 122—125.
34. *Крыжановская Г. Б., Абрамзон А. А., Роскин Е. С.* — ЖПХ, 1975, т. 49, № 4, с. 794—797.
35. *Мошсеева Ю. Б., Кнатько В. М., Абрамзон А. А.* — Коллоидн. ж., 1974, т. 36, № 6, с. 1091—1095.
36. *Абрамзон А. А., Малахова Е. Е.* — Там же, 1968, т. 30, № 4, с. 475—479.
37. *Абрамзон А. А., Вольфензон И. И., Киселева В. М.* — ЖПХ, 1972, т. 45, № 12, с. 2700—2703.
38. *Ребиндер П. А.* — Коллоидн. ж., 1958, т. 20, № 5, с. 527—538.
39. *Шукин Е. Д., Ребиндер П. А.* — Там же, 1958, т. 20, № 5, с. 645—654.
40. *Шукин Е. Д., Федосеева Н. П., Кочанова Л. А. и др.* — ДАН СССР, 1969, т. 189, № 1, с. 123—126.
41. *Русанов А. И., Шукин Е. Д., Ребиндер П. А.* — Коллоидн. ж., 1968, т. 30, № 4, с. 573—581.
42. *Островский М. В., Баренбаум Р. Х., Абрамзон А. А.* — Там же, 1970, т. 32, № 4, с. 565—572.
43. *Quicke G.* — *Wiedemans Ann.*, 1888, Bd. 35, S. 593; цит. по [56].
44. *Davis J. T., Haydon D. A.* — In: *Proceedings of the International Congress on Surface Activity*. V. 1. London, 1957, p. 417—426.
45. *Гурвич Л. Г.* Научные основы переработки нефти. М.—Л., Гостоптехиздат, 1940. 544 с.
46. *McBain J. W.* — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, v. 163, № 913, p. 182—187.
47. *Kaminski A., McBain J. W.* — *Ibid.*, 1949, v. A198, p. 447—454.
48. *Бернштейн А. В.* Самопроизвольное эмульгирование битумов. Киев, Наукова думка, 1969, 70 с.
49. *Rehbinder P., Wenström E.* — *Koll. Z.*, 1930, Bd. 53, № 1, S. 143—151.
50. *Rodewald H. J.* — *Naturwiss.*, 1950, Bd. 37, № 12, S. 284—294.
51. *Савитская Е. М., Ребиндер П. А.* — ДАН СССР, 1951, т. 76, № 3, с. 427—429; Коллоидн. ж., 1951, т. 13, № 3, с. 200—207.
52. *Lederer E. L.* — *Z. angew. Chem.*, 1934, Bd. 47, № 8, S. 119—125.
53. *Сойфер Р. Д., Горская С. В., Иванова Т. А. и др.* — Антибиотики, 1968, № 2, с. 120—124.
54. *Пригородов В. П.* — Коллоидн. ж., 1971, т. 33, № 3, с. 459—463.
55. *Bartsch O.* — *Koll. Beihefte*, 1925, Bd. 20, № 1, S. 1—49.
56. *Венстрем Е. К., Ребиндер П. А.* — ЖФХ, 1931, т. 2, № 6, с. 754—763.
57. *Scheludko A.* — In: *Proc. Koninkl. Nederlands Akad.*, 1962, Ser. B., v. 65, № 1—3, p. 97—106.
58. *Сквицкий Л. Я., Майофис А. Д., Абрамзон А. А.* — Коллоидн. ж., 1974, т. 36, № 2, с. 520—523.
59. *Арбузов К. Н., Гребенищikov Б. Н.* — ЖФХ, 1937, т. 10, № 1, с. 32—41.
60. *Беспятов М. П., Лещенко Ж. Я.* — Масло-жир. пром., 1963, т. 29, с. 19.
61. *Коршук Э. Ф., Александрович Х. М.* — В кн.: Флотация растворимых солей. Минск, Наука и техника, 1971, с. 48.
62. *Майофис А. Д., Сквицкий Л. Я., Абрамзон А. А.* — Коллоидн. ж., 1976, т. 38, № 2, с. 378—382.
63. *Абрамзон А. А.* Поверхностно-активные вещества. Л., Химия, 1975, 248 с.
64. *Владимирский В. В., Галанин М. Д.* — ЖЭТФ, 1939, т. 9, № 2, с. 233—236.
65. *Allinson P. A., Richardson E. G.* — *Proc. Phys. Soc.*, 1958, v. 72, № 467, p. 433—440.
66. *Ратинская И. А.* — Акуст. ж., 1962, т. 8, № 8, с. 210—215.
67. *Рохленко А. А., Грукшина Т. С., Абрамзон А. А.* — ЖПХ, 1979, т. 52, № 10, с. 2256—2260.
68. *Барсуков И. И., Рохленко А. А., Мацеевский Г. А. и др.* — Коллоидн. ж., 1980, т. 42, № 6, с. 2256—2260.
69. *Бергман Л.* Ультразвук и его применение в науке и технике. М., ИЛ., 1957, с. 213—233.

ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА КАК ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ

В настоящее время многие применения ПАВ обусловлены образованием адсорбционных слоев на твердых поверхностях. В данной главе будет рассмотрено применение ПАВ в качестве смачивателей и антифрикционное действие ПАВ. Процессы смачивания твердых тел жидкостями длительны и ускоряются введением поверхностно-активных веществ.

СМАЧИВАНИЕ

Основной экспериментально определяемой физико-химической характеристикой смачивания является краевой угол смачивания θ . Общие зависимости процессов смачивания подробно описаны в ряде монографий [1, 2]. Здесь мы рассмотрим только новые факты, а также зависимость краевого угла смачивания от концентрации и природы ПАВ.

Наглядное понятие об угле смачивания дает рис. 4-1. Условие равновесия капли жидкости на твердой поверхности можно записать

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ЖТ} + \sigma_{ЖГ} \cos \theta \quad (4-1)$$

где $\sigma_{ЖГ}$, $\sigma_{ЖТ}$, $\sigma_{ТГ}$ — поверхностные натяжения на границе жидкость—газ, жидкость—твердое и твердое—газ.

Это соотношение называют уравнением Юнга. Из рисунка и уравнения (4-1) видно, что угол смачивания — функция многих величин. Физическая сущность смачивания лучше выражается через понятия адгезии и когезии, имеющие четкий физический смысл и в ряде случаев предсказуемые. Сам краевой угол смачивания определяется соотношением когезии и адгезии смачивающей жидкости и смачивающегося твердого тела.

Когезия и адгезия жидкостей и твердых тел

В настоящее время понятие когезии охватывает явления взаимодействия внутри жидкости или твердого тела и характеризуется работой когезии W_k , т. е. работой, необходимой для разрыва

столбика конденсированного тела единичной площади поперечного сечения. Понятие адгезии включает в себя явления, связанные со взаимодействием различных тел, и характеризуется работой адгезии W_a — работой, необходимой для разрыва единицы площади межфазного поверхностного слоя. Понятия эти введены Дюпре и им же даны выражения для работы когезии и адгезии. Работа когезии равна удвоенному поверхностному натяжению $W_k = 2\sigma_{жг}$, так как при разрыве столбика жидкости или твердого тела единичной площади будут образованы две новые поверхности со свободной поверхностной энергией $\sigma_{жг}$; при этом совершаемая работа равна произведению поверхностного натяжения

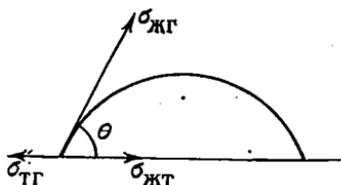


Рис. 4-1. Схема краевого угла смачивания.

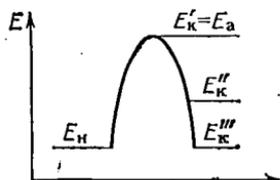


Рис. 4-2. Схема энергетических уровней при адгезии жидкости к твердому телу.

на площадь образовавшейся поверхности, т. е. $W_k = S\sigma_{жг} = = 2\sigma_{жг}$.

Работа адгезии

$$W_a = \sigma_{жг} + \sigma_{тг} - \sigma_{жт} \quad (4-2)$$

поскольку образовались две единичные поверхности и ликвидирована межфазная поверхность.

В соответствии с данными определениями, работа есть разность энергий конечного и начального состояний. Это частный случай, потому что работа зависит еще и от пути процесса. Общая энергетическая схема показывает, что между конечным и начальным состояниями системы имеется энергетический барьер. Работа, необходимая для перевода системы в конечное состояние, равна энергетическому барьеру, ибо после максимума система самопроизвольно, уже с выделением энергии, переходит в конечное состояние. Разность энергетических состояний в начале и конце процесса есть тепловой эффект системы.

Только в одном случае работа процесса равна разности энергий конечного E_k и начального E_n состояний — когда конечное состояние совпадает с максимумом на энергетическом барьере (на рис. 4-2 $E_a = E'_k$). Приложим эту известную схему к когезии и адгезии тел [3].

Работа когезии, по определению Дюпре, равна $2\sigma_{жг}$, где $\sigma_{жг}$ — равновесное поверхностное натяжение. Однако не у всех жидкостей поверхностное натяжение мгновенно после образования новой поверхности остается неизменным. Во многих слу-

ТАБЛИЦА 4-1. Значения работы когезии парафиновых углеводородов

σ и W_k — в мДж/м²,

Вещество	$\sigma_{20^\circ\text{C}}$	W_k	σ^0	W'_k
Гексан	18,41	36,8	31,6	63,2
Гептан	20,28	40,6	32,0	64,0
Октан	21,78	43,5	32,2	64,4
Декан	23,89	47,8	32,3	64,6
Додекан	25,48	51,0	32,5	65,0
Тридекан	26,10	52,2	32,7	65,4
Тетрадекан	26,69	53,4	32,8	65,6
Пентадекан	27,17	54,2	32,9	65,8
Гексадекан	27,64	55,3	33,0	66,0

чаях σ понижается и лишь через некоторое время достигает равновесного значения, поскольку определяется не только межмолекулярными силами в чистом виде, но и другими факторами (см. главу 2): ориентацией молекул на поверхности, давлением насыщенного пара (взаимосмешиваемостью фаз), химическим взаимодействием.

Если жидкость состоит из симметричных молекул, т. е. не ориентирующихся на поверхности и обладающих при данной температуре низким давлением насыщенного пара, имеем случай перехода из состояния E_n в E_k и энергетический барьер равен разности конечного и начального состояния; для данного случая формула Дюпре вполне справедлива. Если же жидкость имеет при данной температуре высокое давление насыщенного пара или асимметричное строение молекул, то после образования новой поверхности, для чего требуется энергия $E_n - E_a$ (где E_a — энергия мгновенно после разрыва), через некоторое время самопроизвольно устанавливается равновесное поверхностное натяжение и уровень энергии опускается до E'_k . Наимизшее значение энергии E'_k равно E_n . В случае E'_k для расчета когезии необходимо подставлять в формулу поверхностное натяжение, получающееся непосредственно после образования поверхностей. Экспериментально определить его затруднительно, но можно рассчитать по зависимостям поверхностного натяжения от поляризуемости молекул жидкости или от теплоты испарения (см. рис. 2-1 и 2-2). Откладывая на оси абсцисс значение $\Delta\Pi$ или ΔH_n , на оси ординат получаем σ^0 — поверхностное натяжение без учета влияния давления насыщенного пара и ориентации молекул. В табл. 4-1 приведены значения работы когезии парафиновых углеводородов, рассчитанные с учетом равновесного поверхностного натяжения (W_k) и по данным рис. 2-1 (W'_k). Как видно, истинные значения работы когезии всех парафиновых углеводородов близки, так как силовые поля всех парафинов практически одинаковы и межмолекулярные расстояния их в жидкости отличаются незначительно.

ТАБЛИЦА 4-2. Значения работы адгезии идеальных жидкостей к твердым

W_a , W_k и $\sigma_{ЖГ}$ — в мДж/м²; θ — в градусах.

Жидкость	Характеристика жидкости			парафин $W_k=60$ $\epsilon=2,0$	
	W_k	ϵ	$\sigma_{ЖГ}$	θ	W_a
Парафиновое масло	60	2,00	30,0	27	57
Мезитилен	57	2,35	28,5	17	56
Формаид	116	84,0	58,2	87	61
Диметилформаид	79	37,0	39,3	56	61
Этиленгликоль	95	37,7	47,7	80	56
Глицерин	127	43,0	63,4	94	59

В формуле (4-2) экспериментально определяется только $\sigma_{ЖГ}$, поэтому, найдя из уравнения (4-1) разность $\sigma_{ТГ} - \sigma_{ЖТ}$ и подставив ее в уравнение (4-2), получим расчетное уравнение:

$$W_a = \sigma_{ЖГ} (1 + \cos \theta) \quad (4-3)$$

Как и в случае когезии, в формулу (4-3) необходимо подставлять значение $\sigma_{ЖГ}^0$, которое получается мгновенно после разрыва поверхности. Следовательно, уравнения (4-2) и (4-3) строго выполняются только в случае идеальных жидкостей. Уравнение (4-1) применимо для любых жидкостей и твердых тел, так как оно рассматривает условие механического равновесия и включает равновесное значение $\sigma_{ЖГ}$. Совмещая уравнения (4-1) и (4-2) с учетом сказанного, получаем выражение

$$W'_a = \sigma_{ЖГ}^0 + \sigma_{ЖГ} \cos \theta \quad (4-4)$$

в котором в случае идеальных жидкостей $\sigma_{ЖГ}^0 = \sigma_{ЖГ}$, для остальных расчетов $\sigma_{ЖГ}^0$ находится по рис. 2-1.

В работе [4] изучалась адгезия жидкостей различной полярности к твердым поверхностям (от парафина до сапфира). Результаты исследования приведены в табл. 4-2, из данных которой видно, что адгезия неполярной идеальной жидкости к твердым поверхностям не зависит от полярности твердого тела; адгезия к неполярной поверхности не зависит от природы жидкости. Действительно, адгезия жидкостей к парафину равна когезии парафина и адгезия парафинового масла и мезитилена ко всем поверхностям также практически равна когезии парафина.

Аналогичные данные получены [5] при исследовании адгезии различных жидкостей к тефлону (табл. 4-3) и перфтордекалина к разным поверхностям (табл. 4-4). Перфторсоединения занимают особое место. Они самые гидрофобные среди всех веществ, несмотря на то, что монофторалканы имеют дипольный момент примерно тот же, что и другие галогеналканы ($\sim 1,6D$), и силовые поля групп $-\text{CH}_2\text{F}$, $-\text{CH}_2\text{I}$, $-\text{CH}_2\text{Br}$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$ практически

Поверхность							
желатина $\epsilon=4,0$		кварц $\epsilon=4,5$		слюда $\epsilon=6,0$		сапфир $\epsilon=13,0$	
θ	W_a	θ	W_a	θ	W_a	θ	W_a
18	58	5	60	9	59	6	60
12	56	3	57	3	57	3	57
40	103	2	116	5	114	4	116
25	75	3	79	2	79	3	79
57	74	4	95	27	90	5	95
67	88	4	127	36	115	19	123

одинаковы (см. главу 1). Другие галогенпроизводные ведут себя иначе, чем фторпроизводные. Так, адгезия полностью хлорированных, бромированных и иодированных производных значительно выше, чем парафиновых углеводородов. Объясняется это предельно высокой электроотрицательностью фтора, вследствие чего атомы фтора заряжаются отрицательно и молекулы перфторированных соединений отталкиваются, что обуславливает их низкое поверхностное натяжение, легкую летучесть и инертность.

ТАБЛИЦА 4-3. Смачивание тефлона различными жидкостями

Жидкость	$\sigma_{ЖГ}$, мДж/м ²	θ , градусы	W_a , мДж/м ²
Декан	24,0	22	46
Ундекан	24,8	33	46
Додекан	25,5	38	46
Тридекан	26,1	36	47
Парафиновое масло	30,0	58	46
<i>n</i> -Ксилол	28,3	33	52
Мезитилен	28,5	42	50
Формамид	58,2	92	56
Диметилформамид	39,3	64	57
Этиленгликоль	47,7	85	52
Глицерин	63,4	101	51
Вода	72,5	112	45
Кислоты:			
валериановая	27,8	42	48
капроновая	28,3	42	49
энантовая	28,0	45	48
каприловая	27,5	46	47
пеларгоновая	28,0	46	47
Диамилловый эфир щавелевой кислоты	28,0	54	44
Дигептиловый эфир себаценовой кислоты	28,0	54	44

При сравнении данных табл. 4-2 и 4-3 видно, что смачивание тефлона во всех случаях хуже, чем парафина, так как W_a ниже, а θ выше. К тефлону работа адгезии почти всех жидкостей практически одинакова, так же как адгезия перфтордекалина к поверхностям самой различной природы (см. табл. 4-4).

ТАБЛИЦА 4-4. Работа адгезии перфтордекалина в сравнении с четыреххлористым углеродом

$\sigma_{ЖГ}$ и W_a — в мДж/м², θ — в градусах.

Поверхность	Перфтордекалин $\sigma_{ЖГ} = 22,3$		Четыреххлористый углерод $\sigma_{ЖГ} = 27,0$	
	θ	W_a	θ	W_a
Тефлон	2	45	23	52
Парафин	20	43	5	54
Желатина	12	44	11	53
Стекло	8	44	8	54
Кварц	8	44	8	54
Слюда	9	44	9	54
Сапфир	8	44	8	54

Перхлорированный метан (CCl_4) имеет работу адгезии к различным поверхностям значительно более высокую, чем фторпроизводные, что показывает исключительность перфторированных соединений.

Наблюдаются (см. табл. 4-3) завышенные значения работы адгезии к тефлону у формамида и диметилформамида и небольшое повышение W_a у ксилола, мезитилена, глицерина и этиленгликоля. У всех этих соединений не замечается отклонений в случае смачивания парафина (см. табл. 4-2). Объясняется это следующим образом. Молекулы перфторсоединений несут на поверхности некоторый избыток электроотрицательности, а на атомах углерода, расположенных внутри цепи, — частичный положительный заряд. Формамид и диметилформамид имеют положительный заряд на атоме углерода, который может взаимодействовать с отрицательным зарядом фтора, следствием чего является повышение адгезии. Ароматические молекулы мезитилена и ксилола благодаря подвижному электрону бензольного кольца могут приобретать наведенный заряд, взаимодействующий с фреонами, а спирты могут образовывать слабые водородные связи.

Обобщая полученные результаты, можно вывести следующее правило: *если жидкость или твердое тело неполярны, т. е. взаимодействие осуществляется только дисперсионными силами, то их адгезия всегда постоянна, не зависит от полярности второго компонента и равна когезии неполярного вещества.*

Как показано в главе 1, данное правило объясняется тем, что дисперсионные силы всех веществ на единицу площади поверх-

ности одинаковы. Нельзя объяснить правило образованием на твердой поверхности жидкой пленки, к которой имеет место адгезия капли. В этом случае необъяснимо постоянное значение работы адгезии полярной жидкости к неполярной поверхности твердого тела.

Если жидкость обладает значительным давлением насыщенного пара, при отрыве ее от твердой поверхности образуется «свежая» поверхность жидкости, имеющая поверхностное натяжение при $P \rightarrow 0$ ($\sigma_{жг}^0$). При этом W'_a определяется по формуле (4-4). Когда θ отличается от нуля, W'_a практически постоянна в гомологическом ряду парафинов (табл. 4-5).

В табл. 4-6 приведены результаты исследования адгезии жидкостей, молекулы которых имеют асимметричное строение. Из представленных данных видно, что значения работы адгезии этих соединений практически не зависят от полярности твердого тела и близки для соединений самого различного строения. Объясняется это тем, что молекулы жидкого ПАВ, видимо, ориентированы к твердой фазе так, что образуется моно- или бислоем с алифатическими радикалами, ориентированными в сторону жидкой фазы. Таким образом, при адгезии жидкостей, молекулы которых асимметричны и содержат парафиновые цепочки, к более полярной твердой поверхности работа адгезии практически равна работе когезии к парафиновой цепочке, при адгезии же к менее полярной твердой поверхности адгезия равна когезии твердого тела, т. е. и в данном случае действует сформулированное выше правило.

Из данных табл. 4-2 видно, что работа адгезии увеличивается, если и жидкость, и твердое тело полярны. Ниже приведены зависимости для общего случая.

Запишем правило Антонова применительно к системам жидкость—твердое тело*:

$$\sigma_{жг} = \alpha_{тг} - \sigma_{жг} \text{ при } \sigma_{тг} > \sigma_{жг}$$

$$\sigma_{жг} = \sigma_{жг} - \sigma_{тг} \text{ при } \sigma_{жг} > \sigma_{тг}$$

Подставляя эти выражения в уравнение (4-2), получим:

$$W_a = 2\sigma_{жг} \text{ при } \sigma_{тг} > \sigma_{жг} \quad (4-5a)$$

$$W_a = 2\sigma_{тг} \text{ при } \sigma_{тг} < \sigma_{жг} \quad (4-5b)$$

Согласно выражениям (4-5), работа адгезии равна работе когезии жидкости или твердого тела. Хотя такого рода совмещение уравнения (4-2) и правила Антонова тривиально, экспериментальной проверки уравнений (4-5) и обсуждения границ их применимости не производилось.

* ЖПХ, 1980, т. 53, № 11, с. 2545—2548.

ТАБЛИЦА 4-5. Адгезия алифатических углеводородов к твердым поверхностям
 $\sigma_{ЖГ}$ и W_a — в мДж/м²; θ — в градусах.

Жидкость	$\sigma_{ЖГ}$	Поверхность					
		парафин			желатина		
		θ	W_a	W'_a	θ	W_a	W'_a
Гексан	18,4	3	37	48	2	37	48
Гептан	20,4	2	41	50	5	41	50
Нонан	23,0	3	46	53	2	46	53
Декан	23,9	9	48	54	8	48	54
Ундекан	24,8	10,5	49	54	8	49	55
Додекан	25,5	13	50	55	10	51	55
Тридекан	26,1	16	51	55	9	52	56
Парафиновое масло	30,0	27	57	57	18	58	58

ТАБЛИЦА 4-6. Адгезия асимметричных жидкостей к твердым поверхностям
 W_a — в мДж/м²; θ — в градусах.

Жидкость	Парафин		Желатина	
	θ	W_a	θ	W_a
Валерьяновая кислота	30	52	12	55
Капроновая >	31	53	17	55
Энантовая >	29	53	23	54
Каприловая >	30	51	24	53
Пеларгоновая >	31	52	28	53
Диамиловый эфир щавелевой кислоты	33	52	20	54
Дигептиловый эфир себаценовой кислоты	33	52	25	54
Метилловый эфир капроновой кислоты	23	54	10	55
Эфир фталевой кислоты и неогексилового спирта	35	51	29	53
Эфир фталевой кислоты и н гексилового спирта	35	51	29	53
Эфир бензойной кислоты и неогексилового спирта	17	55	11	55
Эфир себаценовой кислоты и неонилового спирта	30	52	23	54

Поверхность

кварц			слюда			сапфир		
θ	W_a	W'_a	θ	W_a	W'_a	θ	W_a	W'_a
2	37	48	2	37	48	2	37	48
4	41	50	4	41	50	4	41	50
3	46	53	3	46	53	3	46	53
2	48	54	2	48	54	2	48	54
3	50	55	3	50	55	3	50	55
3	51	55	3	51	55	3	51	55
3	52	56	2	52	56	3	52	56
5	60	60	9	59	59	6	60	60

Кварц		Слюда		Сапфир	
θ	W_a	θ	W_a	θ	W_a
11	55	23	54	15	55
20	55	30	53	22	55
22	54	30	52	24	54
22	53	29	52	27	52
26	53	30	52	27	53
13	55	28	53	3	56
17	55	14	55	4	56
3	56	4	56	2	56
9	56	10	55	5	56
25	53	26	53	9	56
14	55	6	56	8	56
7	56	10	56	5	56

На рис. 4-3 приведена зависимость работы адгезии низкоэнергетических поверхностей к жидкостям с различным поверхностным натяжением. Работу адгезии рассчитывали по уравнению (4-3).

Из данных рисунка видно, что если поверхностное натяжение жидкости ниже, чем твердого тела, то работа адгезии равна работе когезии жидкостей, т. е. выполняется уравнение (4-5а); если же поверхностное натяжение твердого тела ниже, чем жидкости, то работа адгезии равна работе когезии твердого тела, независимо от природы жидкости, т. е. выполняется уравнение (4-5б).

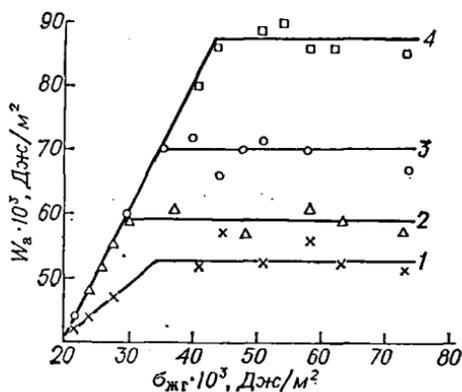


Рис. 4-3. Зависимость работы адгезии от поверхностного натяжения жидкостей для твердых тел:

1 — тефлон; 2 — парафин; 3 — полиэтилен; 4 — полиметилметакрилат.

(см. рис. 2.1—2.3). Объясняется это тем, что наклонные прямые на рис. 4-3 соответствуют максимальной адгезии тел при данном межмолекулярном взаимодействии, т. е. отвечают случаю, когда поверхностное натяжение определяется лишь межмолекулярными силами. Это наблюдается для веществ с низким давлением насыщенного пара, химически не взаимодействующих друг с другом и имеющих симметричные молекулы, т. е. для идеальных жидкостей.

Постоянство работы адгезии для каждого твердого тела после точки перегиба указывает на то, что энергия адгезионного взаимодействия определяется веществом, имеющим более слабое силовое поле. Адгезионное взаимодействие не является функцией, суммирующей межмолекулярные силы обоих веществ, оно равно когезии вещества, имеющего меньшее межмолекулярное взаимодействие. Эта закономерность может быть получена и из правила Антонова.

Скрытая суть правила — поверхностное натяжение есть разность межмолекулярных взаимодействий граничащих фаз, т. е.

На рис. 4-3 точке перегиба зависимостей соответствует условие $\sigma_{тг} = \sigma_{жг}$, что подтверждает правильность выражений (4-5).

Следующее правило отражает описанные закономерности: адгезия веществ равна когезии вещества, имеющего низшую в данной паре когезию. Это правило включает как частный случай полученное выше экспериментальное правило адгезии.

Явление, аналогичное рассмотренному на рис. 4-3, наблюдается на зависимости поверхностного натяжения от межмолекулярных сил

нескомпенсированная энергия точно равна разности межмолекулярных взаимодействий.

Из данных рис. 4-3 видно, что в целом соотношения (4-5) выполняются достаточно хорошо. Во всех случаях выявлены линейные участки $W_a = 2\sigma_{жг}$ и $W_a = \text{const}$. Количественное выполнение правила Антонова для ветви 1 ($W_a = 2\sigma_{жг}$) позволяет заключить, что оно будет выполняться и при $\sigma_{тг} > \sigma_{жг}$, т. е. уравнения (4-5) можно использовать для расчета $\sigma_{тг}$.

Зависимость краевого угла смачивания от природы и концентрации ПАВ

Чтобы получить зависимость угла смачивания от концентрации ПАВ, продифференцируем уравнение (4-1) по C :

$$\frac{d\sigma_{тг}}{dC} - \frac{d\sigma_{жт}}{dC} = \cos\theta \frac{d\sigma_{жг}}{dC} + \sigma_{жг} \frac{d \cos \theta}{dC} \quad (4-6)$$

Из уравнения (4-6) видно, что $d \cos \theta / dC$ — изменение косинуса угла смачивания с внесением ПАВ в систему — обусловливается тремя факторами: изменением поверхностных натяжений на межфазных границах жидкость—газ, твердое—газ и жидкость—твердое. Зависимости поверхностного натяжения жидкости и $\cos \theta$ от концентрации ПАВ (см. правую часть уравнения) определяются различными экспериментальными методами. Тангенс угла наклона касательной к этим зависимостям дает $d \cos \theta / dC$.

Левая часть уравнения (4-6) содержит не определяемую экспериментально разность изменений поверхностного натяжения жидкость—твердое и твердое—газ, которую можно обозначить $\Delta\Gamma_t$. Тогда, учитывая уравнение Гиббса, получим:

$$\Delta\Gamma_t = \frac{\sigma_{жг}}{RT} \frac{d \cos \theta}{d \ln C} - \cos \theta \cdot \Gamma_{жг}$$

В работах [6, 7] исследовали углы смачивания водными растворами ПАВ гидрофильных и гидрофобных поверхностей и полученные изотермы сопоставляли с изотермами поверхностного натяжения (рис. 4-4). Из данных рисунка видно, что изотермы смачивания гидрофобных поверхностей воспроизводят по виду изотерму поверхностного натяжения, а изотермы смачивания гидрофильных поверхностей имеют максимум. Концентрация ПАВ, при которой начинают изменяться углы смачивания, близка концентрации, соответствующей началу поверхностной активности ПАВ. В случае коллоидных ПАВ после критической концентрации мицеллообразования не изменяются ни поверхностное натяжение, ни углы смачивания. При смачивании гидрофильных поверхностей максимум на зависимости совпадает с концентрацией ПАВ на поверхности жидкость—газ, при которой достигается предельная адсорбция $C_{\theta \max} \approx C_m$.

Объясняются эти факты тем, что на гидрофобной поверхности может образоваться только монослой ПАВ. Второй слой не образуется, так как энергия межмолекулярного взаимодействия полярных групп ПАВ с водой больше, чем друг с другом. В противном случае вещество просто не растворяется в воде, поскольку

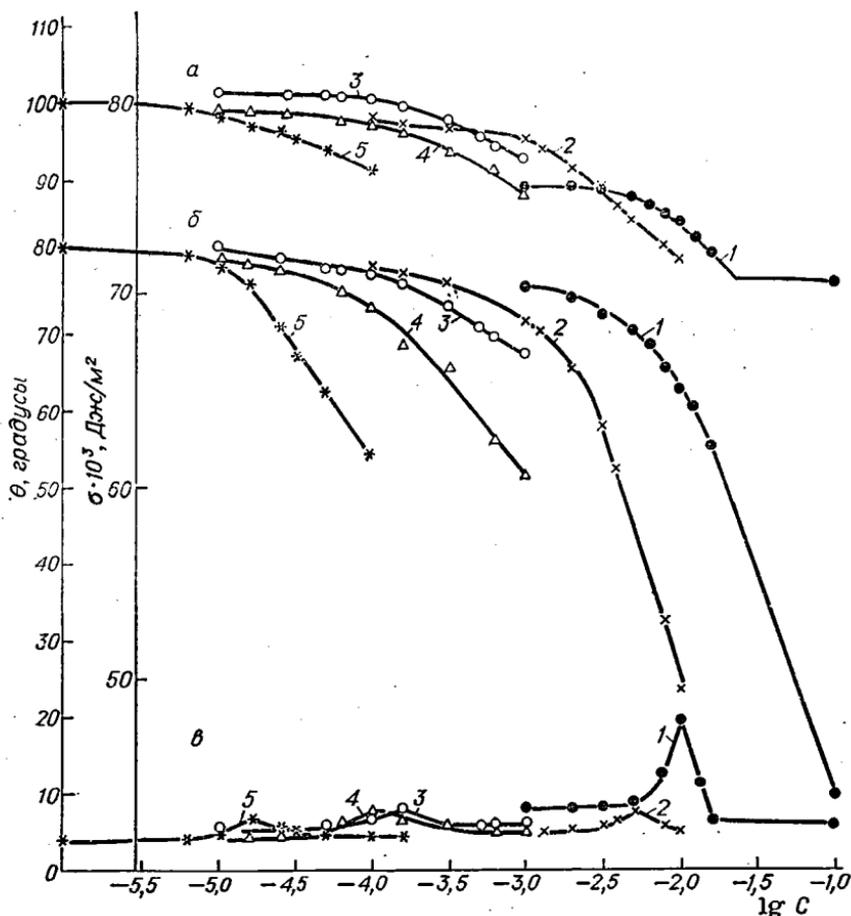


Рис. 4-4. Зависимость θ (α , β) и σ (σ) от $\lg C$ для водных растворов спиртов: 1 — амиловый; 2 — гексильный; 3 — гептиловый; 4 — октиловый; 5 — нонильный, а — парафин; а — стекло.

ПАВ всегда имеет еще и гидрофобный радикал (см. главу 1). Молекулы ПАВ на гидрофобной поверхности ориентируются углеводородным радикалом к твердой поверхности, а полярной группой в воду. На гидрофильной поверхности образуется монослой с ориентацией полярной группы к твердой фазе, а углеводородным радикалом к воде. На этом гидрофобном слое может образоваться второй слой, полярные группы которого ориентированы в воду, а неполярные — к первому слою. При этом по-

верхность сначала гидрофобизируется, а затем снова гидрофилизуется, что обуславливает наличие максимума на зависимости угла смачивания от концентрации ПАВ. Третий слой ПАВ на гидрофильной поверхности образоваться не может.

Интересно, что расчет $\Delta\Gamma_T$ для гидрофильных и гидрофобных поверхностей дает значения, близкие $\Gamma_{ЖГ}$ (табл. 4-7).

ТАБЛИЦА 4-7. Значения $\Gamma_{ЖГ}$ и $\Delta\Gamma_T$ цетилтриметиламмоний бромида

$C \cdot 10^{-6}$ моль/л	$\Gamma_{ЖГ} \cdot 10^6$, моль/м ²	$\Delta\Gamma_T \cdot 10^6$, моль/м ²		$C \cdot 10^{-6}$, моль/л	$\Gamma_{ЖГ} \cdot 10^6$, моль/м ²	$\Delta\Gamma_T \cdot 10^6$, моль/м ²	
		на стекле	на пара- фине			на стекле	на пара- фине
2,0	0,36	0,36	—	6,3	2,05	2,66	1,32
2,5	0,72	0,72	—	10,0	2,86	3,63	1,73
3,2	0,98	0,98	—	16,0	3,40	4,27	2,02
4,0	1,34	1,79	0,845				

Смачивание поверхностей, покрытых нерастворимыми моно-слоями ПАВ, которые наносятся по методике Лэнгмюра-Блоджет, имеет характерные особенности, отличные от смачивания адсорбционных слоев. Как видно из рис. 4-5, зависимости имеют пилообразный вид, что доказывает изменение ориентации молекул ПАВ в четных и нечетных слоях.

Сопоставление рис. 4-4 и 4-5 показывает, что если бы образовывались полислои при адсорбции, то наблюдалось бы несколько максимумов на зависимости $\theta = f(C)$.

По данным рисунков типа (4-4) найдены критерии активности ПАВ как смачивателя — $d \cos \theta / dC$. Для этого к кривым зависимости $\cos \theta - C$ проводили касательные, тангенс угла наклона которых давал искомый критерий [7]. Зависимость для гидрофобных поверхностей проходит через максимум, а в случае гидрофильных — еще и через минимум, т. е. обладает двумя экстремумами. Высота максимума и минимума возрастает с увеличением длины алифатической цепи молекулы. В табл. 4-8 приведены значения экстремальных точек таких зависимостей для трех гомологических рядов в сопоставлении с поверхностно-активными свойствами. Из представленных данных видно, что экстремальные значения смачивающей способности лежат вблизи тех концентраций ПАВ, при которых достигается предельная адсорбция на поверхности жидкость—газ. Критерий смачивающей способности гидрофобной поверхности выше, чем гидрофильной, что объясняется, видимо, большей разностью полярностей фаз между водой и твердым телом в случае гидрофобной поверхности и, следовательно, большей тенденцией к адсорбции ПАВ. Этим же, по-видимому, объясняются и большие абсолютные значения критерия на минимуме, чем на максимуме, в случае гидрофильных поверхностей.

ТАБЛИЦА 4-8. Зависимость $\frac{d \cos \theta}{dC} = f(\lg C)$

Вещество	lg C_m	W ЖГ, мДж/м ²	Стекло				Парафин	
			$\frac{d \cos \theta}{dC}$		lg C		$\frac{d \cos \theta}{dC}$	lg C
			min	max	min	max		
Динатриевые соли моноэфиров сульфоглуктарной кислоты:								
додецилового	-2,75	4,76	-13,4	9,8	-2,90	-2,80	198,4	-2,95
тетрадецилового	-3,25	5,48	-18,0	24,1	-3,50	-3,25	358,0	-3,35
гептадецилового	-4,35	6,85	-264,7	174,6	-4,50	-4,35	4 042	-4,45
октадецилового	-5,10	7,40	-2508	1787	-5,60	-5,35	16 534	-5,45
Спирты:								
амиловый	-2,15	3,46	-15,6	14,8	-2,05	-1,95	14,8	-2,30
гексилый	-2,40	4,21	-2,7	1,3	-2,40	-2,20	67,4	-2,70
гептиловый	-3,40	4,58	-48,2	26,8	-3,90	-3,70	285,4	-3,50
октиловый	-3,70	5,40	-134,4	53,6	-4,20	-3,90	339,7	-3,80
нониловый	-4,60	6,74	-696,4	168,0	-5,00	-4,70	3 808	-4,90
2-этилгексилый	-3,20	5,23	-24,1	3,5	-3,90	-3,20	115,4	-3,10
октиловый вторичный	-3,10	5,09	-9,6	3,7	-3,60	-3,05	100,0	-3,05
Кислоты:								
валериановая	-1,80	3,19	-0,8	0,2	-2,80	-1,90	12,2	-2,00
капроновая	-2,60	4,48	-4,8	1,5	-2,70	-2,50	59,8	-2,80
энантовая	-3,50	5,48	-15,5	17,8	-3,40	-3,20	402,0	-3,40
каприловая	-3,60	5,90	-99,0	19,0	-3,70	-3,50	695,7	-3,70
пеларгоновая	-3,70	5,96	-154,0	91,0	-4,00	-3,80	625,0	-3,80

Вторичные спирты имеют большее C_m и меньшее значение критерия, чем соответствующие первичные производные. Действительно, поверхностная активность вторичных производных ниже, чем первичных, это известно и подтверждается приведенными в таблице значениями работы адсорбции. А как следует из данных рис. 4-4, именно поверхностная активность на границе жидкость — газ доминантно определяет смачивающие свойства ПАВ для данных систем.

До сих пор мы рассматривали смачивание поверхностей растворами ПАВ и лишь данные рис. 4-5 относились к смачиванию водой поверхностей, состоящих из монослоев ПАВ. Поверхностно-

активные вещества, образуя поверхности, могут вести себя по-разному благодаря своей дифильности. Это показал еще Лэнгмюр, давая затвердевать стеариину на границе с водой и воздухом. Пожалуй, наиболее характерное поведение в этом отношении имеет желатина и другие белки, в состав которых входят многие гидрофильные и гидрофобные группы, ориентирующиеся в зависимости от метода получения поверхности [8].

В табл. 4-9 приведены значения краевых углов смачивания пластинок желатины, полученных путем ее застывания и высушивания при соприкосновении с твердыми поверхностями различной природы. Для сравнения приведены краевые углы смачивания твердых тел, на которых получены пластинки желатины.

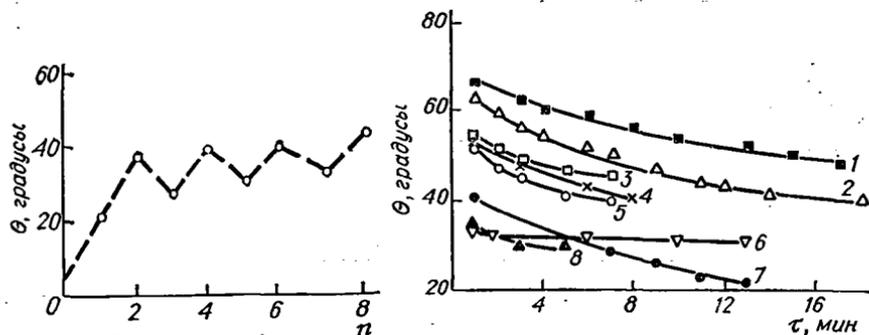


Рис. 4-5. Зависимость краевого угла смачивания водой стекла от числа монослоев стеариновой кислоты, нанесенных методом Лэнгмюра—Блоджет.

Рис. 4-6. Изменение краевого угла смачивания θ 0,3% растворов ПАВ на желатине в зависимости от времени τ :

1 — твин-80; 2 — олефинсульфонат; 3 — этоксилат; 4 — ДНС; 5 — Пельцвашмиттель; 6 — алкилсульфонат; 7 — некаль; 8 — нонилфосфат.

Из данных табл. 4-9 видно, что гидрофильное стекло смачивается хорошо всеми жидкостями как полярными, так и неполярными, а желатина, полученная на стекле, хорошо смачивается неполярными жидкостями, но имеет значительный угол смачивания полярными жидкостями. Следовательно, при соприкосновении со стеклом происходит гидрофилизация желатиновой поверхности, однако неполная. При сравнении этих данных с данными, относящимися к парафиновой поверхности, видно, что желатина, полученная на стекле, значительно гидрофильнее парафина, но гидрофобнее стекла. Сравнение с парафином проведено потому, что гидрофобные свойства желатины определяются ориентированными углеводородными цепочками и ароматическими кольцами. При застывании желатины на границе с воздухом значения θ несколько ниже, чем у парафина, но угол смачивания водой желатины, полученной на парафине, примерно равен углу смачивания желатины, полученной на воздухе. Во всех случаях θ желатины, полученной на фторопласте, несколько меньше, чем фторопласта. Примечательно, что желатина,

полученная на фторопласте, имеет угол смачивания водой больший, чем чистый парафин, как будто гидрофобные цепи фторопласта сами остались на поверхности. Так как гидрофобность желатины создается алифатическими радикалами, то, следовательно, угол

ТАБЛИЦА 4-9. Значения краевых углов смачивания (в градусах) различных поверхностей

Жидкость	СЖГ, мДж/м ²	Поверхность						
		стек- ло	жела- тина к стек- лу	пара- фин	жела- тина к па- рафи- ну	фто- ро- пласт	жела- тина к фто- ро- пласту	жела- тина к воз- духу
Декан	23,9	0	0	9	0	22	11	8
Тридекан	26,1	0	0	16	0	36	20	9
Вазелиновое масло	30,0	6	6	27	13	58	40	18
n-Ксилол	28,3	0	0	17	0	33	32	11
Мезитилен	28,5	0	0	17	0	42	35	12
Этанол	22,0	0	0	29	16	27	16	10
Формамид	58,2	0	31	87	52	92	56	40
Глицерин	63,4	9	54	94	69	101	97	67
Вода	72,5	6	71	105	98	112	110	96

смачивания желатиновой поверхности не должен был бы быть больше такового парафиновой поверхности.

При хранении желатиновые поверхности, полученные на границе с веществами различной полярности, постепенно стремятся приобрести свойства желатины, полученной на границе с воздухом. Ниже приведены значения краевых углов (в градусах) смачивания водой свежей желатиновой поверхности (θ_1) и через два месяца хранения (θ_2):

Желатина, полученная на границе:	θ_1	θ_2
с воздухом	96	96
со стеклом	71	81
с фторопластом	110	103

При смачивании желатиновой поверхности водными растворами ПАВ изотермы $\theta = f(C)$ имеют тот же вид, что и при смачивании гидрофобного тела (рис. 4-6).

АНТИФРИКЦИОННОЕ ДЕЙСТВИЕ ПАВ

Смазочные материалы применяют практически во всех областях техники. От качества смазочных материалов зависит работоспособность машин и механизмов, их надежность и долговечность. При использовании хорошей смазки коэффициент трения снижается на порядок, а износ уменьшается в тысячи раз.

Ранее в качестве смазочных материалов применяли исключительно природные жиры. С развитием нефтеперерабатывающей

промышленности для этой цели стали использовать нефтяные (минеральные) масла. В настоящее время широкое распространение получают синтетические продукты и, в частности, ПАВ. Предложено несколько тысяч различных по составу поверхностно-активных добавок к смазочным материалам. Обилие этих веществ не только свидетельствует об их техническом значении и разнообразии функций, но и указывает на недостатки общих принципов их разработки. Промышленное применение получили примерно 100 веществ и композиций.

Механизм действия ПАВ как антифрикционных агентов не во всех деталях известен и методы оценки эффективности ПАВ в этом процессе не установлены.

В настоящее время основное внимание при изучении трения, износа и влияния на них смазки обращено на процессы, протекающие при высоких нагрузках, которые подробно обсуждены в ряде монографий как отечественных, так и зарубежных [9—12]. Процессы трения при малых нагрузках и влияние на них ПАВ исследованы слабо. В данном разделе мы попытались в какой-то степени восполнить этот пробел.

Действие ПАВ в процессах трения обуславливается адсорбцией и гидрофобизацией поверхности, т. е. замещением полярной поверхности неполярной, обладающей малым силовым полем и, следовательно, слабо взаимодействующей.

Важнейшими характеристиками трения являются коэффициент трения μ и сила сдвига F в процессе движения. Основной закон трения (закон Амонтона) выражается уравнением: $F = \mu P$; его модификация

$$F = A + \mu P \quad (4-7)$$

называется закон Амонтона—Кулона [здесь P — нагрузка (давление) на трущуюся плоскость; A — коэффициент, учитывающий силу адгезии скользящих поверхностей] [9, 12].

Для анализа действия ПАВ как компонента смазки удобно процесс трения в присутствии ПАВ представить в виде ряда элементарных актов, а для этого рассмотреть процесс идеального скольжения одной поверхности по другой и затем классифицировать отклонения от идеальности.

Процесс идеального скольжения должен удовлетворять следующим условиям [13]: 1. Поверхность гладкая на молекулярном уровне; 2. Сдвиг происходит между двумя мономолекулярными слоями, т. е. молекулы поверхностного слоя или смазки прочно удерживаются на поверхности трущихся тел и не десорбируются с поверхности при движении. Последнее условие может быть записано как $W_{ад} > \Delta F_{нд} / \Gamma$, где $\Delta F_{нд}$ — энергия, необходимая для отрыва 1 см² поверхности от подложки, связанная с силой сдвига F выражением $F = \Delta F_{нд} l$; l — расстояние; Γ — число молекул ПАВ, адсорбировавшихся на единице поверхности, $W_{ад}$ — работа адсорбции ПАВ.

Соприкосновение двух трущихся поверхностей, покрытых слоями ПАВ, происходит по парафиновым цепочкам молекул ПАВ. Межмолекулярное взаимодействие между парафиновыми углеводородами осуществляется лишь дисперсионными силами. При сдвиге двух таких поверхностей следует разорвать межмолекулярные связи между двумя слоями парафиновых углеводородов, но не между твердой поверхностью и полярной группой молекулы ПАВ. Этот процесс подобен вязкому течению низкомолекулярных жидкостей и при увеличении давления сила сдвига должна изменяться настолько, насколько при этом изменяются межмолекулярные силы.

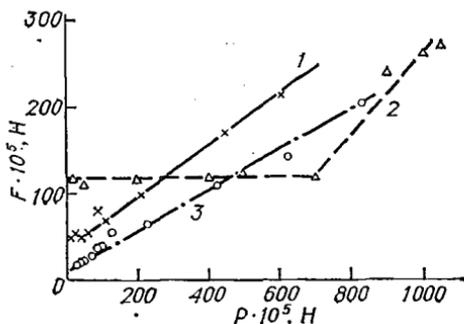
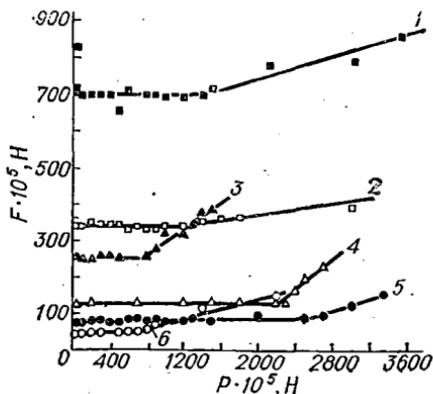


Рис. 4-7. Зависимость силы сдвига F от нагрузки P при использовании смазки вазелин — вазелиновое масло.

Площадь трущейся поверхности $S \cdot 10^4$, м²: 1, 3, 5 — 4,9; 2, 4, 6 — 2,25. Соотношение вазелин — вазелиновое масло (по массе): 1, 2 — 3 : 1; 3, 4 — 1 : 1; 5, 6 — 1 : 3.

Рис. 4-8. Зависимость силы сдвига F от нагрузки P для случаев несмазанной поверхности (1) и поверхностей, покрытых жидкой парафиновой смазкой (2) и слоями Лэнгмюра — Блоджет (3).

В общем виде зависимость F от P выражается кривыми, показанными на рис. 4-7 [10]. Начальный участок этой зависимости параллелен оси абсцисс и определяется вязким течением, т. е. межмолекулярными силами. На рис. 4-8 приведены зависимости F от P для несмазанной поверхности и поверхностей, покрытых смазкой. В случае поверхности, покрытой монослоями ПАВ, участок, параллельный оси абсцисс, мал и не обнаруживается.

Второй типичной зависимостью для процесса трения является зависимость μ от P (рис. 4-9). Участок этой зависимости при больших P описывается законом Амонтона, а при малых нагрузках появляется зависимость от межмолекулярных сил. Действительно, из рис. 4-7 и 4-8 видно, что на начальном участке F не зависит от P , но зато наблюдается явная зависимость от вязкости смазки и площади ползуна. Зависимость F от вязкости η

приведена на рис. 4-10. При отнесении F к площади ползуна S обе зависимости описываются одной линией. Следовательно, на этом участке $F = f(\eta)$ описывается уравнением Ньютона для вязкого трения: $F = \eta Sg$, где $g = d\delta/d\delta$ — градиент скорости. Таким образом, формула Амонтона—Кулона в случае жидких смазок складывается из законов Амонтона и Ньютона [14]:

$$F = \eta S \frac{dv}{d\delta} + \mu P \quad (4-8)$$

Эта формула хорошо описывает все участки для случая жидкой смазки.

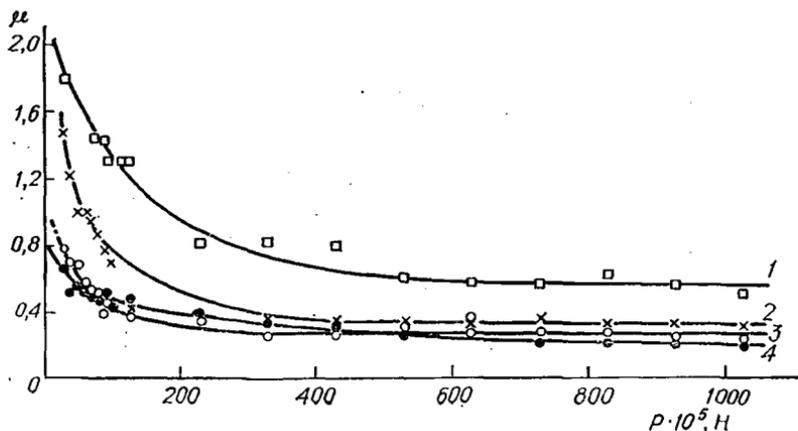


Рис. 4-9. Зависимость коэффициента трения μ от нагрузки P для поверхностей, покрытых монослоями Ленгмюра—Блоджет:

1 — октадециламин; 2 — октадециловый спирт; 3 — стеариновая кислота; 4 — лауриновая кислота.

В соответствии с формулой (4-8) переход от процесса, лимитируемого первым членом, к лимитированию вторым должен быть плавным при непрерывном движении ползуна, т. е. при динамическом трении, и скачкообразным при статическом, так как в последнем случае ползун удерживается силами межмолекулярного взаимодействия до отрыва его от подложки и влияние нагрузки будет наблюдаться при $\mu P > A$ в формуле (4-7). Действительно, на рис. 4-7 и 4-8 наблюдается перегиб на зависимости F от P , поскольку изучалось статическое трение.

Для трения несмазанных поверхностей участок независимости F от P значительно меньше, чем в присутствии жидкой смазки (см. рис. 4-8). Объясняется это тем, что хотя силовое поле исследуемых твердых поверхностей более значительно, чем углеводородов жидкой смазки, реализуется оно в меньшей степени в результате большего межмолекулярного расстояния. Как известно, твердые поверхности благодаря наличию шероховатости

соприкасаются в малом числе точек, а в жидком состоянии межмолекулярное расстояние практически минимально.

Если при малых нагрузках сочетать преимущества числа контактов твердых поверхностей с малым силовым полем парафиновых углеводородов, то можно ожидать, что участок $F(P) = \text{const}$ будет совсем малым, а усилие сдвига низким. Действительно, такая картина наблюдается на рис. 4-8, на котором сопоставлены результаты исследования несмазанных поверхностей и поверхностей, покрытых жидкой смазкой, а также монослоями.

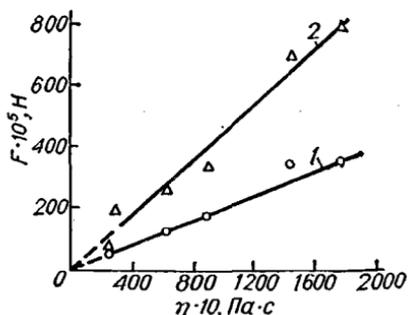


Рис. 4-10. Зависимость силы сдвига F от вязкости η смазки. Площадь ползуна $S \cdot 10^4, \text{м}^2$: 1 — 2,25; 2 — 4,9.

нагрузках трение меньше в случае твердых монослоев ПАВ, а при больших нагрузках зависимости инвертируются. Все эти зависимости хорошо объясняются формулой Амонта — Кулона с независимыми членами A и μP , причем на начальном участке (при малом P) $A \gg \mu P$, а при большом P , наоборот, $\mu P \gg A$. В соответствии с формулой Кулона зависимость $\mu = f(P)$ должна быть гиперболой, что и наблюдается на приведенных рисунках.

Из данных рис. 4-9 следует, что коэффициент трения не зависит от длины алифатического радикала (в исследованных пределах) молекул ПАВ, нанесенных методом Лэнгмюра—Блоджет, и от природы полярной группы. Отсюда можно заключить, что при движении скольжение происходит по алифатическим радикалам молекулы ПАВ и что процесс близок к идеальному.

Для идеального процесса можно провести ориентировочный расчет силы, необходимой для сдвига, и сопоставить его с экспериментом. Если принять, что взаимодействие в мономолекулярных слоях между алифатическими радикалами такое же, как в жидкости, то для сдвига требуется разорвать $1/4$ молекулярных связей групп, находящихся в контакте до начала движения (см. стр. 46). Следовательно, можно записать $\Delta G_{11} = \Delta G_{11}/4$. На одну группу $-\text{CH}_2-$ $\Delta G_{11} = 2,5 \text{ кДж/моль}$. На 1 м^2 поверхности располагается в предельном слое $8 \cdot 10^{-6}$ молей карбоно-

вых кислот нормального строения. Поскольку они имеют зигзагообразное строение цепи и, видимо, несколько наклонены к поверхности, то при движении в соприкосновении могут находиться 1—2 группы $-\text{CH}_2-$ одной молекулы. Тогда энергия сдвига будет равна:

$$\Delta F_{\text{нд}} = 5 \div 10 \text{ мДж/м}^2$$

Это минимальное значение энергии скольжения при нормальной температуре двух слоев, находящихся на том же межмолекулярном расстоянии, что и молекулы в жидкости. При исследовании сдвига слюдяных пластинок, покрытых монослоями ПАВ, получены минимальные значения силы сдвига, отнесенные к единице поверхности:

ПАВ	$S \cdot 10^4, \text{ м}^2$	$F, \text{ мДж/м}^2$
Стеариновая кислота	2,26	6,7
Лауриновая кислота	2,26	7,1
Октадециловый спирт	2,26	10,2
Октадециловый амин	2,26	7,1
Стеариновая кислота	4,9	4,8
Лауриновая кислота	4,9	9,1
Октадециловый спирт	4,9	4,1
Октадециловый амин	4,9	7,1

Найденные значения хорошо совпадают с расчетными. Если прикладывать две пластинки слюды, не покрытые монослоями, то разорвать их невозможно. После нанесения монослоя пластинки слюды практически не прилипают друг к другу, ибо притяжение слоев, состоящих из цепей парафиновых углеводов, низко.

Реальные процессы отличаются от идеального:

1. Сдвигом полимолекулярных слоев, но без турбулентности; тогда $F = \Delta F_{\text{нд}} n$, где n — число сдвигаемых слоев;
2. Наличием турбулентных токов в смазке;
3. Снятием при движении смазки с отдельных участков и нарушением на шероховатостях защитного слоя;
4. Свариванием твердых поверхностей.

Приблизить процесс трения к идеальному можно с помощью смазки. В связи с этим к смазочным материалам предъявляют следующие требования. Во-первых, они должны обеспечить легкое скольжение одного слоя относительно другого, а, во-вторых, смазка не должна вытекать в зазор. В первом случае необходима низкая вязкость смазки, т. е. низкая когезия, во втором — высокая вязкость или, лучше, высокая адгезия смазки к скользящей поверхности, т. е. когезия смазки должна быть минимальна, а адгезия — максимальна. В этом отношении ПАВ должны удовлетворять обоим требованиям, так как полярная группа активно адсорбируется на поверхности, а когезия алифатических радикалов слабая.

Условием оптимальной работы ПАВ как компонента смазки будет превышение работы адгезии над силой сдвига на единицу

поверхности, обуславливающим десорбцию защитного слоя ПАВ с поверхности: $W_a > \Delta F_{\text{реал}}$. Цель применения ПАВ в смазке — перевести процесс из реального в идеальный.

ПАВ КАК ЗАМЕДЛИТЕЛИ ИСПАРЕНИЯ

Одна из новых областей применения ПАВ — замедление испарения воды с поверхности водоемов с помощью пленок нерастворимых ПАВ. Эта область применения возникла в связи с проблемами экологии и в настоящее время достаточно активно раз-

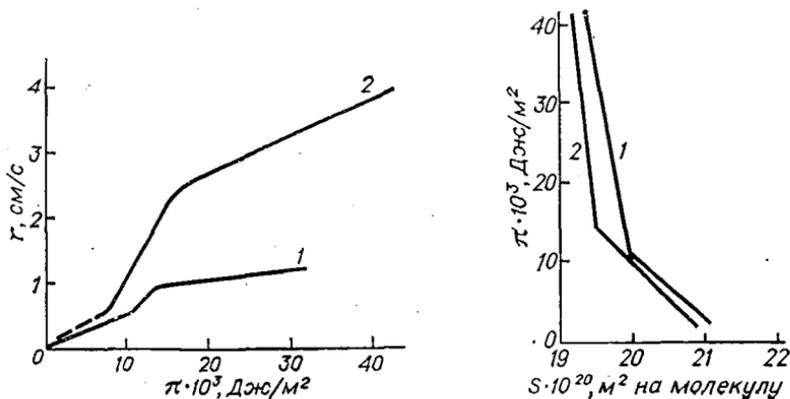


Рис. 4-11. Зависимость скорости испарения воды от поверхностного давления монослоя гексадецилового (1) и октадецилового (2) спиртов.

Рис. 4-12. Изотермы поверхностного давления гексадецилового (1) и октадецилового (2) спиртов.

вивается. В специально посвященной этому вопросу книге [15] рассмотрены многие аспекты проблемы.

Ла-Мер с сотрудниками [15] исследовал зависимость скорости испарения с поверхности воды, покрытой монослоями ПАВ, от давления π . Характеристикой процесса служило сопротивление массопереносу, рассчитанное по обычной формуле

$$r = \left(\frac{\tau}{m_n} - \frac{\tau}{m_0} \right) (C^* - C) S$$

где r — удельное сопротивление испарению; m_0 и m_n — количество воды, испарившейся с чистой поверхности и поверхности, покрытой слоем ПАВ, к моменту времени τ ; $C^* - C$ — движущая сила процесса, равная разности равновесной и реальной концентрации паров воды над осушителем.

Монослой получали нанесением ПАВ на поверхность воды с дальнейшим принудительным поджатием до требуемого поверхностного давления. Зависимости r от π имели вид, показанный на рис. 4-11. Если эти данные сопоставить с изотермой поверхностного давления $\pi - S$ тех же ПАВ (рис. 4-12), то видно, что

резкое нарастание сопротивлению испарения происходит при соединении островков в единую пленку, а уже после образования монокристаллической пленки r возрастает слабо. О состоянии монослоев см. стр. 113.

Из данных рис. 4-12 видно, чем длиннее алифатическая цепь ПАВ, тем выше r . Отсюда Ла-Мер заключил, что монослой ПАВ является энергетическим барьером при процессе испарения и, следовательно, можно записать

$$r = \frac{1}{k} e^{\Delta E/RT} \quad (4-9)$$

где ΔE — энергия активации, которая аддитивна по энергии взаимодействия метиленовых групп друг с другом, полярных групп с водой и друг с другом соответственно:

$$\Delta E = E_{\text{СН}_2} + E_{\text{ПВ}} + E_{\text{ПП}}$$

Эта логичная картина получила широкое распространение в литературе, но она противоречит фактам. Так, олеиновая кислота и другие жидкие ПАВ, имеющие практически ту же энергию межмолекулярного взаимодействия, что и цетиловый спирт, а в ряде случаев и значительно большую, очень слабо замедляют испарение.

Хорошими замедлителями испарения являются лишь твердые ПАВ, образующие сплошную пленку. Отсюда можно предположить другой механизм процесса. Пленки ПАВ являются «крышкой», закрывающей поверхность воды чисто механически.

Эта картина хорошо объясняет факты, полученные по предотвращению испарения при свободном нанесении ПАВ на поверхность воды. Ла-Мер исследовал защитное действие пленки, нанесенной на поверхность и поджатой барьером. В натуральных испытаниях ПАВ наносится на поверхность в виде раствора, который самопроизвольно растекается по поверхности раздела фаз.

При таком нанесении твердые карбоновые кислоты и высшие спирты с числом атомов углерода 18 и выше плохо предотвращают испарение, поскольку хуже растекаются по поверхности воды и образуют твердо-прерывный слой. Жидкие ПАВ, хотя и хорошо самопроизвольно растекаются, но практически не предотвращают испарения. Оптимальным является цетиловый спирт, который, обладая относительно низкой температурой плавления, хотя и является твердым веществом, но хорошо растекается по поверхности воды, образуя сплошную твердую пленку, т. е. «крышку».

Необходимым условием к ПАВ-замедлителю испарения является следующее: ПАВ должно давать твердый гомогенный монослой, для этого оно, будучи твердым, должно хорошо растекаться и быстро «залечивать» образующиеся дефекты в монослое.

В общем случае зависимость исследуемого свойства ПАВ от его структуры может быть выражена схемой, приведенной

на рис. 4-13, из которой видно, что с увеличением длины цепи ухудшается растекаемость ПАВ, но повышается температура плавления. Предотвращение испарения является результирующим свойством от указанных двух.

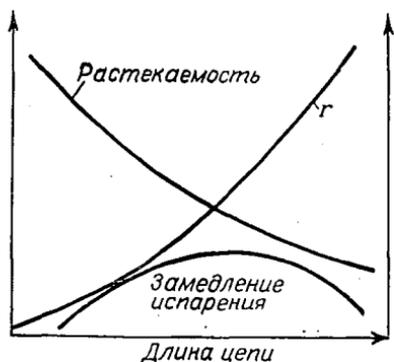


Рис. 4-13. Зависимости факторов, влияющих на скорость испарения, от длины алифатической цепи.

В заключение следует отметить еще один из возможных механизмов замедления испарения — это гашение волн на поверхности. Таким образом уменьшается площадь поверхности соприкосновения воды с воздухом, особенно при наличии ветра. Однако до сих пор взаимосвязь этих явлений исследована недостаточно, чтобы сделать какие-либо определенные заключения. Можно лишь указать

на тот факт, что жидкие ПАВ слабо замедляют испарение, но довольно хорошо гасят волны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М., Химия, 1976. 232 с.
2. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивание. М., Химия, 1974. 412 с.
3. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Сумм Б. Д. — ЖПХ, 1980, т. 53, № 5, с. 1040.
4. Абрамзон А. А., Головина Н. Л., Зайченко Л. П. — Коллоидн. ж., 1978, т. 40, № 6, с. 1161—1164.
5. Абрамзон А. А., Головина Н. Л., Зайченко Л. П. — Там же, 1979, т. 41, № 3, с. 523—524.
6. Абрамзон А. А., Головина Н. Л., Зайченко Л. П. — Там же, 1978, т. 40, № 2, с. 311—314.
7. Абрамзон А. А., Головина Н. Л., Гаевой Г. М. и др. — Там же, 1979, т. 41, № 2, с. 320—323.
8. Абрамзон А. А., Головина Н. Л., Зайченко Л. П. и др. — Там же, 1978, т. 40, № 1, с. 114—116.
9. Ахматов А. С. Молекулярная физика граничного трения. М., Физматгиз, 1963. 472 с.
10. Боуден Ф. П., Тейбор Д. Трение и смазка твердых тел. Пер. с англ./Под ред. И. В. Крагельского. М., Машиностроение, 1968. 544 с.
11. Крагельский И. В., Добычин М. Н., Комбалов В. С. Основы расчетов на трение и износ. М., Машиностроение, 1977. 526 с.
12. Дерягин Б. В. Что такое трение? М., Наука, 1963. 288 с.
13. Зайченко Л. П., Абрамзон А. А., Проскураков В. А. — ЖПХ, 1977, т. 50, № 11, с. 2475—2578.
14. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Проскураков В. А. и др. — Там же, 1977, т. 50, № 11, с. 2596—2599.
15. Retardation of Evaporation by Monolayers/Ed. V. K. La Mer. New York, Ac. press, 1962. 277 p.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАВ И ЗАЩИТНЫЕ ОБОЛОЧКИ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАВ

Высокомолекулярные ПАВ обычно выделяют в отдельную группу. Обусловлено это тем, что их структура на поверхности иная, чем у дифильных низкомолекулярных эмульгаторов. Отличают их и внешние показатели. Так, для стабилизации единицы межфазной поверхности эмульсий высокомолекулярных ПАВ требуется значительно больше, чем низкомолекулярных, зато с их помощью, как правило, можно получить значительно более устойчивые эмульсии. Диспергируются же жидкости низкомолекулярными эмульгаторами лучше вследствие более значительного понижения поверхностного натяжения. Аналогичная картина наблюдается при получении и стабилизации пен.

Высокомолекулярные ПАВ широко распространены как стабилизаторы природных и синтетических дисперсных систем.

Все оболочки, состоящие из высокомолекулярных соединений, можно разделить на две группы, отличающиеся структурой и свойствами: 1) проницаемые; 2) непроницаемые. К первой группе относятся оболочки природных систем и защитные слои эмульсий, стабилизированных такими высокомолекулярными ПАВ, как желатина, сапонин, поливиниловые спирты и т. д.

Одной из центральных нерешенных проблем в современной биологии является структура и функция защитных оболочек клеток и биомембран, без существования которых немислима жизнь, а без познания их — разгадка тайн процессов жизни. Растительные и животные клетки, внутриклеточные биомембраны, оболочки бактерий и простейших грибов состоят из частично проницаемых оболочек, построенных из высокомолекулярных соединений, как правило, с включением и других ПАВ.

Ко второй группе относятся оболочки микрокапсул, которые еще мало исследованы, несмотря на то, что в последнее время получили широкое распространение в практике. Микрокапсулы, начав свой путь от копировальной бумаги, сейчас успешно используются в фармации, ракетной технике, косметике, для приготовления удобрений и т. д.

АДСОРБЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАВ

Структура высокомолекулярных ПАВ на поверхности раздела фаз

Первое и наиболее характерное отличие высокомолекулярных ПАВ — их необратимая адсорбция на межфазной поверхности. На это свойство исследователи давно обратили внимание [1]. Жировые шарики молока промывали водой, при этом коалесценции не наблюдалось. Затем из шариков эфиром экстрагировали жир. Однако оболочка сохраняла свою форму. Аналогично ведет себя восстановленное молоко, т. е. система с искусственной белковой оболочкой.

Лэнгмюр и Шефер [2] отмечают, что хотя белки растворимы в воде, пленки их нерастворимы даже при большом боковом сжатии (до 30×10^{-3} Дж/м²). Это, по их мнению, свидетельствует о необратимом характере адсорбции и о высокоорганизованной в объеме раствора структуре белка, которая разворачивается на поверхности раздела фаз [2].

Отсутствие коалесценции при разбавлении водой наблюдается в прямых эмульсиях, стабилизированных поливиниловым спиртом или желатиной.

Кульман [3] на индивидуальных каплях показал необратимый характер адсорбции. Он подвешивал каплю раствора поливинилового спирта на конце капилляра. К капельке были подведены трубки, по

которым раствор замещался чистой водой. Однако поверхностное натяжение оставалось равным поверхностному натяжению раствора поливинилового спирта.

Другое отличие между низко- и высокомолекулярными ПАВ состоит в том, что в первом случае равновесие на поверхности устанавливается, как правило, за несколько минут, во втором — за несколько часов [4, 5]. Иными словами, для формирования высокомолекулярных ПАВ на поверхности требуется длительный промежуток времени, что также подтверждает сложный характер их структуры.

Примечательно сравнение изотерм поверхностного натяжения высоко- и низкомолекулярных ПАВ [6] (рис. 5-1). Молекулы

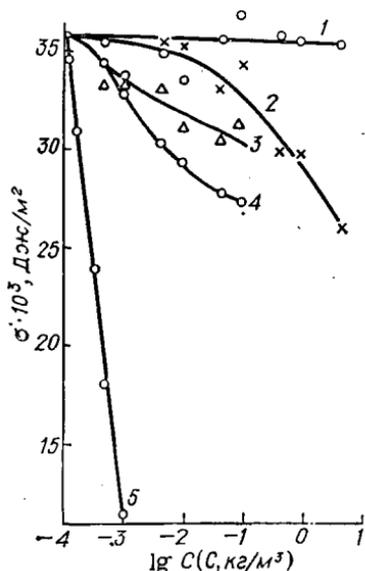


Рис. 5-1. Изотермы поверхностного натяжения в системе вода—толуол: 1 — этилацетат; 2 — этанол; 3 — 1,3-бутиленгликоль; 4 — поливиниловый спирт; 5 — поливинилацетат.

Этилацетат и поливинилацетат растворены в органической фазе; остальные — в водной.

этанол и этилацетата можно считать элементарными звеньями по отношению к поливиниловому спирту и поливинилацетату. С увеличением числа звеньев в цепи поверхностная активность повышается, однако до определенного предела, так как поверхностная активность поливиниловых спиртов не зависит от молекулярной массы [7] при использовании массовой концентрации.

Адсорбция этанола подчиняется закономерностям, описанным выше (см. стр. 114), т. е. выигрыш энергии при адсорбции может быть рассчитан как сумма разностей энергий отдельных групп молекулы в водной и органической фазах. Высокомолекулярные ПАВ, как видно из рис. 5-1, более поверхностно-активны. Если рассчитать адсорбцию по уравнению Гиббса (2-15) и работу адсорбции по уравнению (2-18), то получаются (табл. 5-1) резко завышенные значения W , по сравнению со значениями, найденными как разность свободной энергии метиленовых групп в водной и органической фазах * [8]. Если произвести такой расчет для элементарного звена поливинилацетата $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}\text{C}\text{O}\text{C}\text{H}_3)-]$, то получим $W \approx 12,6$ кДж/моль, т. е. весьма заниженное значение, по сравнению с экспериментальным.

ТАБЛИЦА 5-1. Значения предельной адсорбции и работы адсорбции частично ацелированных поливиниловых спиртов на границе с водой

Содержание ацетатных групп в сольваре, % (масс.)	Вторая фаза	$\Gamma_m \cdot 10^4$, моль/м ²	W , кДж/моль	Содержание ацетатных групп в сольваре, % (масс.)	Вторая фаза	$\Gamma_m \cdot 10^4$, моль/м ²	W , кДж/моль
0	Толуол	1,0	27,6	25,3	Воздух	2,2	29,3
10,7	Воздух	0,9	29,3	25,3	Изопентан	2,3	29,3
10,7	Изопентан	1,3	28,4	25,3	Толуол	2,4	31,0
10,7	Толуол	1,2	28,0	68,0	»	3,2	33,5
				(без групп ОН)			

Следует отметить, что значения W и Γ_m получены в расчете на элементарное звено цепи, а не на всю молекулу, так как на элементарное звено приходится значения Γ , входящие в уравнение работы адсорбции и полученные из уравнения Гиббса, а концентрация выражена делением массового количества высокомолекулярного ПАВ на молекулярную массу элементарного звена.

Резко завышенные значения работы адсорбции высокомолекулярных ПАВ можно объяснить необратимостью адсорбции,

* Следует помнить, что адсорбция высокомолекулярных соединений необратима, поэтому расчет Γ и W по указанным термодинамическим уравнениям формален, а рассчитанные значения условны.

что вызвано образованием сложных структур на межфазной поверхности. Существование таких структур обнаруживается следующими опытами: пленку поливинилацетата, нанесенную на поверхность воды, легко снять однократным погружением и выниманием кольца. После этого поверхностное натяжение становится равным поверхностному натяжению чистой воды. Пленка снимается и в случае, когда концентрация поливинилацетата на поверхности не достигает Γ_m . Такие явления не наблюдаются в ряду низкомолекулярных ПАВ, из чего следует, что соединение звеньев в цепь сильно влияет на адсорбцию.

Определение Γ_m с помощью обычных методов — расчет Γ по уравнению Гиббса и Γ_m по уравнению Лэнгмюра — не может пролить свет на ориентацию молекул даже обратимо адсорбирующихся высокомолекулярных ПАВ. Значение Γ_m высокомолекулярного соединения, состоящего из одинаковых звеньев, еще не говорит об определенном расположении молекулы на поверхности, и одинаковое значение Γ_m может быть и при вертикальной, и при горизонтальной ориентациях. Объясняется это тем, что Γ_m определяется размером элементарного звена вне зависимости от того, соединены ли они в цепь высокомолекулярного соединения. Это положение, вероятно, может нарушаться в том случае, если молекула будет находиться на поверхности в виде глобулы.

Как видно, для изучения ориентации молекул высокомолекулярных соединений при адсорбции на поверхности раздела фаз требуются иные методы, чем в случае низкомолекулярных ПАВ.

Для выяснения ориентации молекул поливиниловых спиртов при низких концентрациях исследована [6] поверхностная активность образцов, имеющих одинаковый процент ацетатных групп, но различную молекулярную массу. При выражении концентрации в килограммах на кубический метр у образцов с разной молекулярной массой в случае горизонтальной ориентации поверхностная активность должна быть одинаковой, так как число элементарных групп $-\text{CH}_2-\text{CHOR}-$ при одинаковой концентрации равно. Аналогично при вертикальной ориентации должна отсутствовать зависимость поверхностного натяжения от молекулярной массы при выражении концентрации в молях на литр. Таким образом, используя массовое или молярное выражение концентрации высокомолекулярного ПАВ различной молекулярной массы, по изотерме поверхностного натяжения можно судить об ориентации молекул на поверхности раздела.

Результаты исследований [6] адсорбции в системах жидкость—газ и жидкость—жидкость показали, что изотермы поверхностного натяжения поливиниловых спиртов с одинаковым содержанием ацетатных групп, но различными молекулярными массами совпадают при массовом выражении концентрации и различаются при молярном (рис. 5-2). Следовательно, молекулы поливиниловых спиртов в исследованном интервале концентраций

имеют горизонтальную ориентацию на поверхности жидкость—газ и жидкость—жидкость.

При исследовании [6] ориентации молекул концентрированных нерастворяемых слоев поливинилацетатов определяли площадь, занимаемую молекулами на поверхности воды. С этой целью слой поджимали до предельного значения с помощью барьера из шелковой нитки и капли олеиновой кислоты, как это делала Покельс. Начальные концентрации поливинилацетата на поверхности были значительно ниже предельной. При

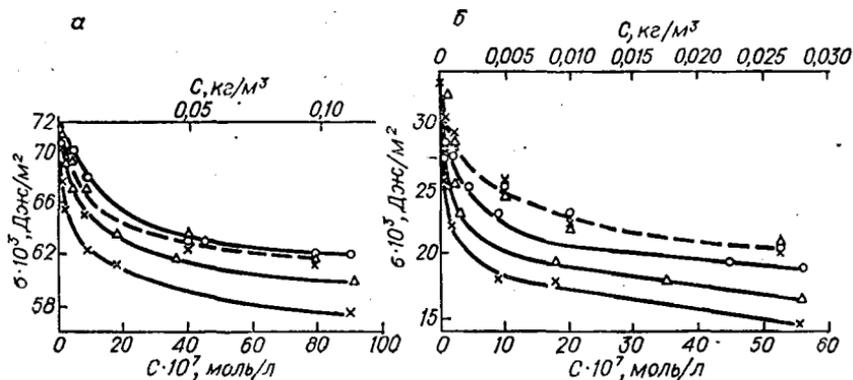


Рис. 5-2. Изотермы поверхностного натяжения поливиниловых спиртов, содержащих 10% ацетатных групп на границе вода—воздух (а) и вода—толуол (б) при массовом (пунктирная линия) и молярном выражении концентрации.

Молекулярная масса: \circ — 11 000; Δ — 28 000; \times — 56 000.

нанесении на поверхность олеиновой кислоты движение нити до определенного предела происходило мгновенно, а затем площадь, занимаемая поливинилацетатом, постепенно (в течение 30 мин) уменьшалась. Из данных табл. 5-2 видно, что медленное движение нити наступает при площади, примерно в 3 раза превосходящей конечное значение, которое равно предельной площади $S_m = 1/\Gamma_m$. Значение S_m соответствует площади, занимаемой молекулой поливинилацетата при строго вертикальной ориентации.

ТАБЛИЦА 5-2. Средние значения площади, занимаемой молекулой поливинилацетата на поверхности воды

Количество нанесенного ПАВ, $Q \cdot 10^3$, моль	Ограниченная нитью площадь поверхности, $S \cdot 10^4$, м ²			$\Gamma_m \cdot 10^4$, моль/м ²	Площадь поверхности на 1 молекулу ПАВ, $S_m \cdot 10^{20}$, м ²
	до нанесения ПАВ	через 1 мин после поджатия	через 1 ч после поджатия		
8,4	58,4	52,9	24,6	3,4	49
5,6	58,3	45,5	17,9	3,1	53
2,8	58,2	39,3	9,6	2,9	57

Для поливинилацетата с молекулярной массой 7500 значение S_m при вертикальной ориентации должно быть примерно в 100 раз меньше, чем при горизонтальной. Следовательно, молекулы полимера при боковом поджатии растекающейся олеиновой кислотой переходят от горизонтальной ориентации к вертикальной, причем при площади, в 3 раза превосходящей S_m . Изгибы цепи препятствуют поджатю, и только через продолжительное время молекулы принимают линейное вертикальное расположение.

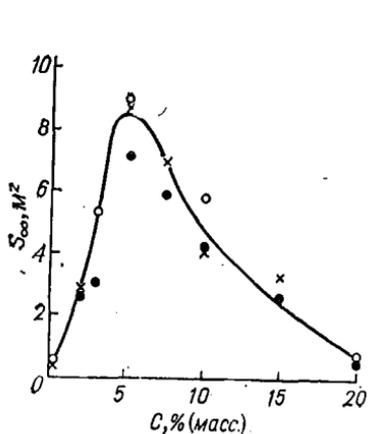


Рис. 5-3. Зависимость S_{∞} от концентрации поливиниловых спиртов, содержащих 10% ацетатных групп. Молекулярная масса: \circ — 11 000; \times — 28 000; \bullet — 48 000.

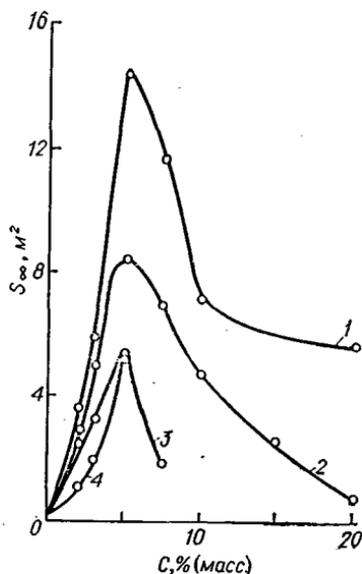


Рис. 5-4. Зависимость S_{∞} от концентрации поливиниловых спиртов. Содержание ацетатных групп, %: 1 — 18,7; 2 — 10; 3 — 25,3; 4 — 33.

Таким образом, высокомолекулярные ПАВ имеют промежуточную ориентацию молекул между вертикальной и горизонтальной, которая переходит в вертикальную только при длительном боковом поджатии. В настоящее время в теории высокомолекулярных соединений указывается на существование в растворе структур в виде глобул и сеток. Имеются гипотезы [9], что на поверхности раздела жидких фаз высокомолекулярные соединения образуют структуру в виде петель.

Выявить предпочтительность той или иной структуры на поверхности таких систем, как эмульсии и пены, можно лишь при анализе экспериментальных данных. В связи с этим рассмотрим результаты исследования стабилизирующих слоев высокомолекулярных соединений на поверхности эмульсии [10]. Анализировались следующие показатели:

S_{∞} — полная площадь поверхности предельных высококонцентрированных эмульсий;

$\delta = 2/S_{\infty}$ — средняя толщина прослойки между капельками;
 $S_a = S_{\infty}/n_a$ — средняя площадь поверхности эмульсии, приходящаяся на одну молекулу (n_a — число адсорбированных молекул);

$S_a/S_m = X$ — величина, указывающая, сколько элементарных звеньев цепи может разместиться при плотной упаковке на поверхности.

Объектом исследования были высококонцентрированные предельные эмульсии, стабилизированные частично ацетилованными поливиниловыми спиртами с одинаковым содержанием ацетатных групп [10% (масс.)], но разной молекулярной массой. Из рис. 5-3 видно, что при одном и том же процентном содержании поливинилового спирта значение S_{∞} практически не зависит от молекулярной массы. На рис. 5-4 представлена зависимость S_{∞} от концентрации образцов, содержащих разное количество ацетатных групп (до 33%). С увеличением концентрации поливиниловых спиртов в воде S_{∞} проходит через максимум, лежащий во всех случаях в области концентраций примерно 5%. У низкомолекулярных ПАВ такое явление не наблюдается.

Особенно интересно то, что S_a до концентрации поливинилового спирта 5% остается практически постоянной, а затем резко понижается (табл. 5-3). При этом толщина прослойки непрерывной фазы, которая уменьшалась с увеличением концентрации эмульгатора, начинает возрастать.

ТАБЛИЦА 5-3. Значения S_a для различных поливиниловых спиртов в зависимости от их концентрации [10]

Характеристика образца поливинилового спирта		Значения $S_a \cdot 10^{20}$ (м ²) при концентрации эмульгатора, %							
содержание ацетатных групп, % (масс.)	молекулярная масса, $M \cdot 10^{-4}$	0,2	2,0	3,0	5,0	7,5	10,0	15,0	20,0
9,8	1,1	468	677	330	320	87	107	5,9	5,85
9,9	2,8	650	700	735	800	438	183	102	—
10,0	4,8	1200	1090	800	1130	610	330	130	19,5
18,7	3,6	870	1100	1160	1730	930	430	140	170
25,3	6,9	2000	1370	1410	1250	282	—	—	—
33,0	6,2	1930	508	645	1080	—	—	—	—

Сравнительные данные для S_{∞} эмульсий толуола, гептана и четыреххлористого углерода показывают, что эмульгирующая способность высокомолекулярного ПАВ не изменилась для указанных систем [10].

Из приведенных фактов можно вывести закономерности структурообразования молекул высокомолекулярных ПАВ на межфазной поверхности. Как следует из данных табл. 5-4,

горизонтальная ориентация молекул высокомолекулярных ПАВ на поверхности эмульсий невозможна, поскольку на поверхности, приходящейся на молекулу, может разместиться только 20—30 элементарных звеньев цепи из 300—1000.

ТАБЛИЦА 5-4. Значение показателей, определяющих ориентацию молекул ПАВ при стабилизации эмульсий 5% растворами поливиниловых спиртов [10]

Характеристика образца поливинилового спирта				$\delta_{кр} \cdot 10^{10},$ м	X	Площадь эмульсии на элементарное звено, $S_{зв} \cdot 10^{20},$ м ²	Объем на элементарное звено, $V_{зв} \cdot 10^{27},$ м ³
содержание ацетатных групп, % (масс.)	молекулярная масса, $M \cdot 10^{-4}$	число звеньев в молекуле	длина молекулы, $l \cdot 10^{10},$ м				
9,8	1,1	220	555	2220	5,8	1,45	1,67
9,9	2,8	560	1410	2300	14,5	1,43	1,64
10,0	4,8	954	2400	2800	20,6	1,19	1,68
18,7	3,6	651	1640	1380	31,5	1,55	1,84
25,3	6,9	1160	2920	3650	22,8	1,07	1,97
33,0	6,2	968	2440	3700	19,6	1,15	2,10

Вертикальная ориентация также невозможна, так как при концентрации около 5% поливинилового спирта в воде толщина $\delta_{кр}$ прослойки между каплями эмульсии значительно меньше двойной длины молекулы. Видимо, до концентрации $\sim 5\%$ поливиниловые спирты образуют оптимальную структурную сетку на поверхности, причем она не изменяется, так как S_a для каждого образца примерно одинакова (см. табл. 5-3). При этой концентрации образуется максимальная поверхность эмульсии, не зависящая от молекулярной массы полимера (см. рис. 5-3), а все молекулы ПАВ переплетены, так как до концентрации $\sim 5\%$ S_{∞} прямо пропорциональна концентрации поливинилового спирта. Когда же концентрация возрастает выше 5%, поверхность и объем, приходящиеся на молекулу, уменьшаются, а это приводит к нарушению оптимальной структуры.

В случае глобулярной структуры должна была бы наблюдаться зависимость S_{∞} от молекулярной массы высокомолекулярного ПАВ.

Объем сетчатой структуры, приходящийся на одно звено молекулы ($V_{зв}$), можно ориентировочно определить по объему непрерывной фазы предельной эмульсии, приготовленной на 5% растворе. Как видно из данных табл. 5-4, такой объем изменяется хотя и не сильно, но пропорционально числу ацетатных групп в молекуле, т. е. размеру элементарного звена цепи. При очень высоких концентрациях поливинилового спирта значение $V_{зв}$ слишком мало, чтобы могла образоваться оптимальная структура. Вследствие этого $\delta_{кр}$ при высоких концентрациях резко возрастает, а S_{∞} уменьшается.

ТАБЛИЦА 5-5. Эмульгирующая способность белков.
Характеристика предельных эмульсий октана в воде [71]

ПАВ	Концентрация ПАВ, %	S_{∞} (из 1 мл водного раствора), м ²	Количество белка на единицу поверхности эмульсии, $Q' \cdot 10^3$, кг/м ²	C_e , %
Альбумин сыворотки быка; $M = 69\ 000$	0,5	0,83	0,060	0,5
	1	1,4	0,073	
	2	2,6	0,078	
	3	3,0	0,10	
	5	4,8	0,10	
	8	7,0	0,11	
	10	5,6	0,18	
	15	6,2	0,24	
Альбумин сыворотки человека; $M = 69\ 000$	20	5,4	0,37	1,0
	1	0,83	0,12	
	2	2,25	0,078	
	3	2,3	0,13	
	5	2,1	0,24	
Яичный альбумин; $M = 46\ 000$	10	2,0	0,50	Не определено
	15	0,75	2,1	
	20	1,1	1,8	
	25	0,74	3,4	
Альдолаза; $M = 140\ 000$	4	0,10	3,8	4,0
	6	0,40	1,5	
	8	0,92	0,86	
	10	0,85	1,2	
Глобин; $M = 62\ 000$	1	0,34	0,29	1,0
	3	3,1	0,097	
	5	2,4	0,20	
	10	0,60	1,7	
	5	0,65	0,76	
Инсулин; $M = 12\ 000$	10	1,2	0,85	5,0
	15	1,7	0,89	
	20	2,5	0,81	
	25	1,5	1,7	
	20	2,0	0,97	
	25	3,2	0,77	
Химотрипсин; $M = 24\ 000$	30	2,1	1,4	Не определено
	0,50	0,05	0,96	
	1	0,094	1,0	
Желатина	2,0	0,22	0,90	0,5
	5,0	1,8	0,28	
	7,5	2,0	0,38	
	10	1,0	1,0	
	15	0,66	1,8	
	5	0,85	0,59	
	10	1,75	0,57	
Гиалуронидаза	15	1,75	0,86	5,0
	20	2,0	1,0	
	25	2,0	1,2	
	30	0,52	5,7	
	5	2,0	0,26	
	7,5	13,5	0,056	
Казеин	10	3,5	0,28	2,0
	15	0,41	2,9	

ПАВ	Концентрация ПАВ, %	S_{∞} (из 1 мл водного раствора), м ²	Количество белка на единицу поверхности эмульсии, $Q' \cdot 10^3$, кг/м ²	C_e , %
Лизоцим; $M=15\ 000$	10	0,43	2,30	10,0
	15	0,51	2,9	
	20	1,0	2,0	
	25	0,38	6,5	
Креатинфосфокиназа; $M=81\ 000$	10	0,23	4,3	10,0
	15	0,37	4,0	
	20	0,78	2,5	
	25	0,26	9,6	
Рибонуклеаза; $M=12\ 700$	10	1,2	0,81	Не определено
	20	3,4	0,59	
	25	5,6	0,44	
	30	13,0	0,23	
	35	4,0	0,86	
Пепсин; $M=34\ 000$	10	0,071	14,0	10,0
	20	0,15	13,3	
	30	0,22	13,6	
	35	0,32	11,0	
	40	0,46	8,6	
Трипсин; $M=23\ 000$	45	0,24	18,7	10,0
	10	0,94	10,7	
	15	0,15	9,8	
	20	0,56	3,5	
	25	0,80	3,1	
	30	0,32	9,3	

Аналогичные максимумы на зависимости S_{∞} от C наблюдаются при исследовании предельных эмульсий, стабилизированных белками (табл. 5-5).

Исследование адсорбции высокомолекулярных ПАВ на поверхности непредельных эмульсий, определенной по изменению поверхностного натяжения до и после адсорбции, показало [11], что с увеличением поверхности раздела фаз эмульсии при постоянной концентрации поливинилового спирта площадь поверхности, приходящаяся на одно элементарное звено полимера, повышается, а адсорбция понижается. Таким образом, каждая молекула ПАВ прикрепляется к поверхности небольшим числом групп и значение $S_{зв}$ стремится к пределу — площади поверхности, приходящейся на одно элементарное звено в предельной высококонцентрированной эмульсии [10]. При увеличении числа ацетатных групп в молекуле поливинилового спирта $S_{зв}$ возрастает, как и S_a .

В табл. 5-6 приведены значения S_a , из которых видно, что с увеличением концентрации ПАВ число молекул, адсорбирующихся на поверхности при постоянном значении межфазной границы, увеличивается, причем при высоких концентрациях настолько, что S_a значительно меньше площади поверхности одного

ТАБЛИЦА 5-6. Зависимость адсорбции поливиниловых спиртов от концентрации и межфазной поверхности эмульсий

Характеристика образца поливинилового спирта		Концентрация поливинилового спирта в водной фазе, %	$S_e \cdot 10^4, \text{ м}^2$	$S_a \cdot 10^{20}, \text{ м}^2$	$S_{зв} \cdot 10^{20}, \text{ м}^2$	$\Gamma \cdot 10^6, \text{ моль/м}^2$
содержание ацетатных групп, % (масс.)	молекулярная масса					
1,4	50 000	0,2	0,9	18,0	0,0160	9,03
		0,2	1,5	25,0	0,0220	6,63
		0,2	3,5	59,0	0,0520	2,80
10	4 800	0,05	1,7	117,0	0,1227	1,40
		0,05	2,2	146,0	0,1530	1,12
		0,1	2,8	115,0	0,1206	1,42
		0,2	1,4	30,0	0,0315	5,71
		0,2	2,7	54,0	0,0566	3,04
		0,2	3,2	56,0	0,0587	2,89
		0,2	3,5	68,0	0,0713	2,56
		0,2	11,3	180,0	0,1890	0,92
		0,5	2,1	18,0	0,0189	9,18
		2,0	2,7	5,7	0,0060	20,00
		3,0	2,2	2,8	0,0029	58,20
		5,0	2,7	2,1	0,0022	79,80
		18,2	32 000	0,2	3,1	53,0
0,2	3,2			46,0	0,0794	3,62
0,5	3,0			15,0	0,0259	10,90
0,5	3,1			20,0	0,0345	8,20
1,0	2,8			9,4	0,0162	17,00
1,0	3,0			6,4	0,0110	25,70
3,0	2,5			2,5	0,0043	67,00
3,0	2,4			2,1	0,0036	78,00
33,0	62 000			0,2	1,2	36,0
		0,2	1,5	43,0	0,0444	3,78
		0,2	3,0	65,0	0,0670	2,52

элементарного звена ($\sim 22 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$). Это может происходить только в том случае, если в защитный слой вплетаются молекулы высокомолекулярного ПАВ, не соприкасающиеся с поверхностью раздела фаз или осевшие на защитный слой. Особенно резко проявляется это понижение S_a вблизи точки мутности, т. е. предела растворимости.

Если с концентрацией, поверхностью и структурой поливинилового спирта изменяется $S_{зв}$, то, следовательно, изменяется и структура защитного адсорбционного слоя. Это происходит вплоть до достижения предельного защитного слоя.

Наличие в адсорбционном слое молекул, не соприкасающихся с поверхностью раздела фаз, говорит в пользу сетчатой структуры адсорбированных ПАВ и против гипотезы «петель» и глобул. В предположении глобулярного строения защитного слоя молекулярная масса ПАВ, определяющая размер глобул, должна

оказывать влияние на свойства эмульсии. Однако такой зависимости не найдено.

Сетчатый структурный слой легко проницаем для отдельных молекул растворителя [11]. Так, если к окрашенной азобензолом или антрахиноновым фиолетовым эмульсии толуола в воде, стабилизированной поливиниловым спиртом с содержанием ацетатных групп 15%, добавлять небольшое количество неокрашенной эмульсии четыреххлористого углерода, то через 30 мин перемешивания всплывает неокрашенная эмульсия четыреххлористого углерода и толуола. Коалесценции при этом не наблюдается, так как соотношение окрашенных и неокрашенных капель остается прежним. Содержание ацетатных групп в поливиниловом спирте не влияет на скорость проникновения растворителя.

Подтверждают приведенные данные по структуре поверхностного слоя исследования Зонтага и др. [12]. Определенные им значения толщины $[(750 - 1500) \cdot 10^{-10} \text{ м}]$ водных черных пленок, стабилизированных поливиниловым спиртом, хорошо совпадают с полученными нами (см. табл. 5-4). Лангфельд [9] при исследовании эмульсий, стабилизированных поливиниловым спиртом, определил площадь, приходящуюся на одну молекулу — $(900 - 3000) \cdot 10^{20} \text{ м}^2$, которая оказалась близкой к значениям, приведенным в табл. 5-4.

Лангфельд [9] сопоставил данные различных авторов по влиянию молекулярной массы на поверхностную активность различных высокомолекулярных ПАВ и пришел к выводу, что за исключением небольших отклонений в ту и другую сторону поверхностная активность не зависит от молекулярной массы.

Факторы, влияющие на поверхностную активность высокомолекулярных ПАВ

Адсорбционные свойства каждого класса ПАВ наиболее полно проявляются в определенных условиях. Ионогенные ПАВ реагируют на изменение рН среды и обычно в той или иной степени чувствительны к присутствию высаливающих агентов. Адсорбционная и эмульгирующая способность поливиниловых спиртов, кроме того, может варьироваться изменением гидрофильно-липофильного баланса молекул, определяемого степенью замещения липофильных групп при омылении поливинилацетата на гидрофильные ОН-группы.

Естественным является изменение поверхностной активности ПАВ в зависимости от природы элементарного звена цепи. Это можно проиллюстрировать на примере поливиниловых спиртов. Как видно из рис. 5-5 [7], с увеличением числа ацетатных групп в молекуле поверхностная активность повышается.

Разность полярностей фаз. Поверхностная активность низкомолекулярных ПАВ связана с полярностью фаз (см. стр. 131) и является линейной функцией поверхностного натяжения.

Высокомолекулярные ПАВ ведут себя несколько иначе. На рис. 5-6 приведена зависимость поверхностного натяжения в системах вода—толуол—акрилонитрил и вода—толуол—изо-

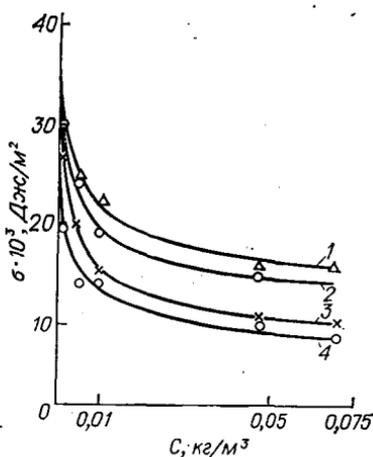


Рис. 5-5. Изотермы поверхностного натяжения поливиниловых спиртов в системе толуол—вода при 20 °С.

Содержание ацетатных групп, %: 1 — 10,7; 2 — 16,7; 3 — 19,4; 4 — 25,3.

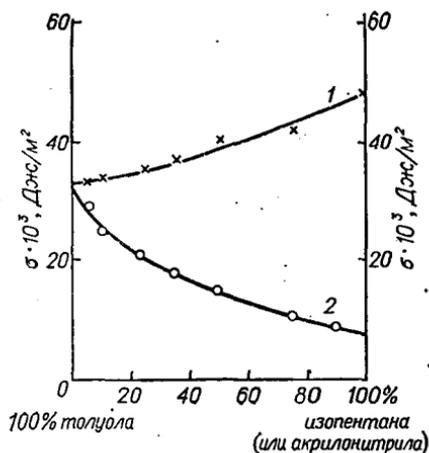


Рис. 5-6. Изотермы межфазного натяжения систем:

1 — вода—толуол—изопентан; 2 — вода—толуол—акрилонитрил.

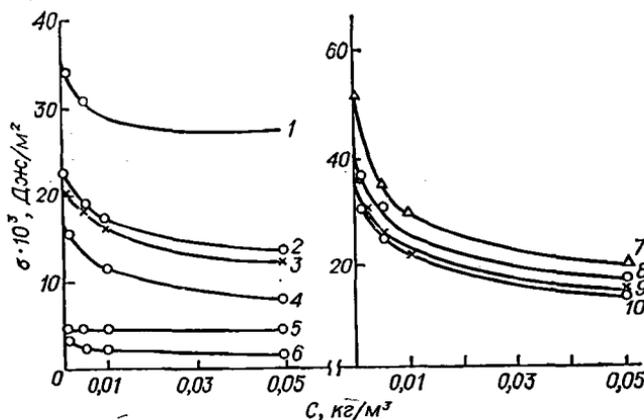


Рис. 5-7. Изотермы межфазного натяжения поливинилового спирта, содержащего 10% ацетатных групп в системах вода—органическая жидкость:

1 — толуол (100%); 2 — толуол (95%) — акрилонитрил (5%); 3 — толуол (85%) — акрилонитрил (15%); 4 — толуол (80%) — акрилонитрил (20%); 5 — толуол (50%) — акрилонитрил (50%); 6 — акрилонитрил (100%); 7 — изопентан (100%); 8 — изопентан (50%) — толуол (50%); 9 — изопентан (5%) — толуол (95%); 10 — толуол (100%).

пентан. Изменяя состав растворителей, можно в широких пределах варьировать разность полярностей фаз. Из данных рис. 5-7 видно, что поверхностная активность практически не меняется

с изменением разности полярностей фаз, а изотермы сдвигаются параллельно с изменением поверхностного натяжения. Однако при определенном пределе достигается небольшая разность полярностей фаз и поверхностная активность понижается.

Из приведенных данных видно, что поверхностная активность поливиниловых спиртов в определенных пределах мало зависит от системы растворителей, но уменьшается в случае системы вода—акрилонитрил. В отличие от низкомолекулярных ПАВ,

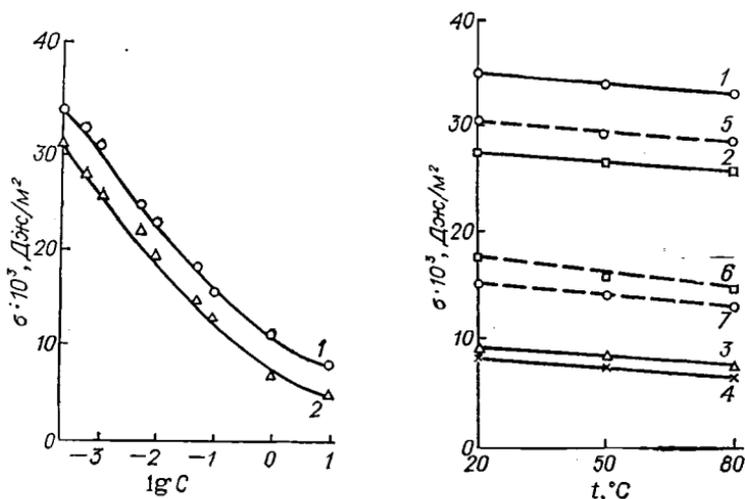


Рис. 5-8. Изотермы межфазного натяжения поливинилового спирта, содержащего 10,7% ацетатных групп в системе стирол—вода при 20 °С (1) и 80 °С (2).

Рис. 5-9. Межфазное натяжение системы стирол—вода (1) при разных температурах и концентрациях ПАВ.

Содержание ацетатных групп в 1%-ном поливиниловом спирте, %: 2 — 1,4; 3 — 18,7; 4 — 10,7.

Содержание ацетатных групп в 0,005%-ном поливиниловом спирте, %: 5 — 1,4; 6 — 10,7; 7 — 18,7.

поверхностная активность высокомолекулярных ПАВ определяется в основном структурными образованиями на границе раздела фаз, на которые полярность растворителей оказывает небольшое влияние.

Температура. Как видно из данных рис. 5-8, изотермы поверхностного натяжения поливинилового спирта при 20 и 80 °С параллельны, т. е. поверхностная активность практически не изменяется с температурой.

Зависимости поверхностного натяжения от температуры растворов различных образцов поливиниловых спиртов представлены на рис. 5-9. Наклон прямых всех образцов при различных концентрациях равен наклону прямой в системе стирол—вода без ПАВ.

Таким образом, при повышенных температурах поливиниловые спирты сохраняют высокую адсорбционную способность, изменение последней одинаково для разбавленных и концентрированных растворов и не зависит от содержания ацетатных групп в поливиниловом спирте.

Присутствие неорганических солей. Сведения о влиянии неорганических солей на адсорбцию высокомолекулярных ПАВ и поверхностное натяжение ограничены [13].

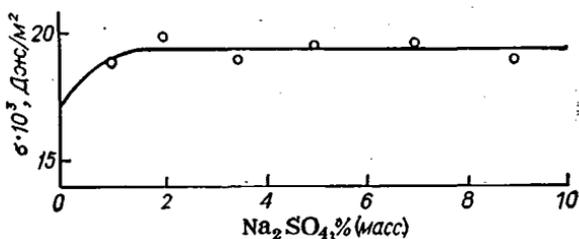


Рис. 5-10. Влияние сульфата натрия на межфазное натяжение 0,1% раствора поливинилового спирта.

Поверхностное натяжение водных растворов поливиниловых спиртов повышается до определенного предела при увеличении концентрации сульфата натрия (рис. 5-10). После выпадения хлопьевидного осадка поливинилового спирта (примерно при 2% Na_2SO_4) поверхностное натяжение практически не изменяется.

ПЛЕНКИ НЕРАСТВОРИМЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОДЫ

Исследование свойств пленок полимеров на поверхности воды помогает понять структуру высокомолекулярных соединений на поверхности раздела фаз. Поведение пленок высокомолекулярных ПАВ определяется расположением молекул на поверхности и такими свойствами молекул, как структура элементарного звена, разветвленность боковых цепей, молекулярная масса и т. д.

Приведены многочисленные данные по свойствам монослоев производных целлюлозы [14—19]. Известно, что целлюлоза способна образовывать длинные волокнистые структуры, а крахмал такой способностью не обладает. Эфиры целлюлозы полностью растекаются по поверхности воды, тогда как нерастворимые в воде производные крахмала не растекаются.

Крисп [20, 21] первый указал на важность боковых цепей полимеров в поведении их пленок на границе раздела фаз и на зависимость поверхностного давления от площади, приходящейся на единицу массы.

При исследовании поливиниловых эфиров и спиртов на весах Лэнгмюра для уменьшения растворимости в качестве подложки применяли водные растворы солей [22]. Райс и др. [23],

сравнивая свойства монослоев поливинилбензоата и поливинилацетата, нашли, что первые более конденсированы. В работе [24] делается вывод, что пленки полимеров с относительно длинными боковыми цепями более конденсированы. Предельная площадь сополимеров, например винилацетата и винилстеарата, значительно меньше, чем одного поливинилстеарата [25].

Нет единого мнения в вопросе о влиянии молекулярной массы высокомолекулярного ПАВ на свойства монослоев. Изотермы $\pi-S$ полимерных монослоев, как указано в книге Адамсона [26], не зависят от молекулярной массы, за исключением случаев, когда степень полимеризации низка.

Харкинс и др. [27], Бенсон и др. [28] показали, что поверхностное давление пленок высокомолекулярных соединений в жидких и конденсированных монослоях определяется в большей степени свойствами мономерной единицы, чем всей молекулой.

Тот факт, что не найдено существенных отличий в поведении монослоев поливинилацетатов с различной молекулярной массой, указывает, что поверхностное давление высокомолекулярных ПАВ определяется общим числом звеньев на границе раздела фаз. Это возможно в случае полного развертывания молекул на жидкой поверхности [29]. Противоположные взгляды высказал Исемура [25], показавший, что поливинилацетат образует монослой, поверхностное давление которого зависит от молекулярной массы полимера.

По мнению некоторых авторов [30, 31], по зависимости $\pi-S$ можно определить молекулярную массу полимера, однако, как указывают Шинода и др. [32], при определении молекулярной массы по указанной зависимости полученное значение оказывается гораздо меньше истинного, так как эффективной кинетической единицей является не молекула, а меньший по размеру сегмент.

Согласно данным рис. 5-11, давление, оказываемое 1 молем высокомолекулярных ПАВ в поверхностной пленке, находится в прямой зависимости от молекулярной массы полимера. С увеличением степени полимеризации изотермы располагаются в области больших поверхностных давлений по отношению друг к другу, т. е. сдвигаются вправо.

Если каждое звено высокомолекулярного ПАВ рассматривать как самостоятельное поверхностно-активное вещество, то логично выразить зависимость поверхностного давления от площади пленки, занимаемой единицей массы полимера (S , $\text{м}^2/\text{кг}$). Изотермы $\pi-S$ (рис. 5-12) образцов поливинилацетата с молекулярной массой 7000, 36 000, 126 000 и сополимеров стирола с различным количеством нитрила акриловой кислоты совпадают, хотя изотермы $\pi-S$ для двух рядов указанных полимеров отличаются. Иная зависимость $\pi-S$ получена [33] для пленок поливинилбутирала и поливинилбутиральформала. Указанные полимеры отличаются природой мономерной единицы цепи.

Следовательно, поверхностное давление, оказываемое единицей массы полимера, не зависит от степени полимеризации, но природа мономерной единицы цепи влияет на поверхностные свойства таких пленок.

Значительное внимание уделено изучению пленок различных белков [34, 35]. Пленки протеинов являются сплошными, а не газообразными, ибо их молекулы слишком велики. При больших площадях монослой могут быть жидкими, но при сжатии становятся твердыми и упругими — переходят в состояние «геля», по терминологии Хьюза и Райдила [36, 37]. Адам [38] полагает,

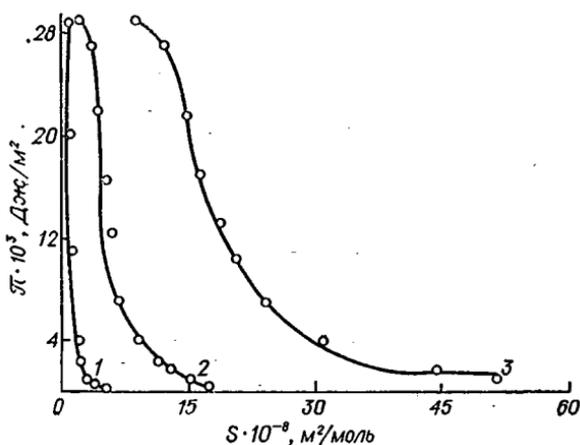


Рис. 5-11. Зависимость π от S пленок поливинилацетатов с различной молекулярной массой:

1 — 7000; 2 — 36 300; 3 — 126 000.

что в наиболее растянутой пленке протеина боковые цепи должны лежать на поверхности воды и лишь под действием бокового давления выталкиваются с поверхности, при этом полипептидные цепи приходят в состояние плотной вертикальной упаковки.

Как показали Лэнгмюр и Шефер [2], пленки некоторых белков растекаются по поверхности обратимо. По их мнению, моделью поверхностного слоя может служить сетка, плавающая на поверхности воды благодаря «пробкам», распределенным по поверхности.

Кампер и Александр [34] изучали изменение толщины протеиновых слоев, их зависимость от рН и температуры, природу взаимодействия в пленке и т. д. Наиболее известным и широко распространенным является уравнение состояния монослоя высокомолекулярного соединения Зингера [39], полученное статистически-термодинамическим методом

$$\frac{\pi}{\pi_0} = \frac{(p-1)Z}{2p} \ln \left(1 - \frac{2}{Z} \frac{S_m}{S_{3B}} \right) - \ln \left(1 - \frac{S_m}{S_{3B}} \right)$$

где π_0 — поверхностное давление насыщенного монослоя; p — степень полимеризации; Z — координационное число полимера.

Расчетные величины достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, если методом «проб и ошибок» удачно подобраны входящие в него постоянные.

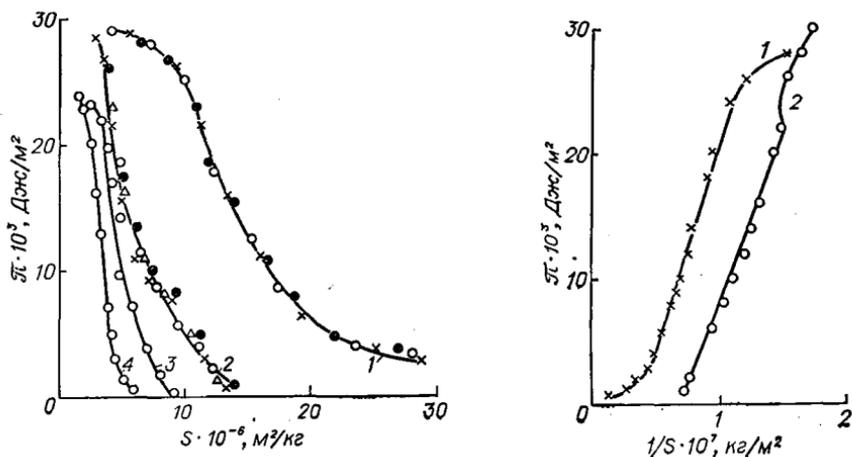


Рис. 5-12. Зависимость π от S пленок:

1 — поливинилацетат с молекулярной массой 7000 (●), 36 500 (×) и 126 000 (○); 2 — сополимеры стирола с нитрилом акриловой кислоты марки СН-15 (○), СН-24 (●), СН-30 (Δ), СН-35 (×); 3 — поливинилбутиральформаль; 4 — поливинилбутираль.

Рис. 5-13. Изотермы π — $1/S$ пленок поливинилацетата на воде (1) и белка на растворе сульфата аммония (2).

Мотомура и Матцура [40] предложили уравнение состояния монослоев полимеров, учитывающее взаимодействие полимерных сегментов:

$$\frac{\pi}{\pi_0} = \frac{Z}{2} \ln \left\{ 1 - \frac{2}{Z} \left(1 - \frac{1}{p} \right) \frac{S_{зв}}{S_m} \right\} - \ln \left(1 - \frac{S_m}{S_{зв}} \right) -$$

$$- \frac{Z}{2} \ln \left[\frac{\left\{ 1 - \frac{2}{Z} \left(1 - \frac{1}{p} \right) \frac{S_m}{S_{зв}} \right\} (x+1) - 2 \left\{ 1 - \frac{2}{Z} \left(1 - \frac{1}{p} \right) \frac{S_m}{S_{зв}} \right\}}{\left(1 - \frac{S_m}{S_{зв}} \right) (x+1)} \right]$$

Однако уравнение требует подбора постоянных, как и в предыдущем случае. Этот же недостаток присущ уравнениям Фоукеса [41], Фриша и Симка [42].

Все известные уравнения недостаточно полно описывают поведение пленок высокомолекулярных ПАВ. Из-за подбора параметров и постоянных интерпретация результатов эксперимента является качественной и эти уравнения не имеют предсказательной силы.

Как и в случае низкомолекулярных ПАВ, зависимость $\pi-1/S$ высокомолекулярных ПАВ прямолинейна (рис. 5-13). Следовательно, уравнение (2-12) для жидко-растянутых монослоев применимо и для данного класса ПАВ. Подтверждается это следующими результатами. В табл. 5-7 приведены значения δ и $S_m/S = \Gamma/\Gamma_m$, рассчитанные на элементарное звено цепи. Как видно из данных таблицы, жидко-растянутый слой образуется, когда поверхность покрывается фазой из соприкасающихся цепей высокомолекулярного ПАВ, так как в этом случае достигается значение $\Gamma/\Gamma_m = 0,3$.

ТАБЛИЦА 5-7. Значение δ и S_m/S поливинилацетатов при $\pi = 1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²

Молекулярная масса поливинилацетата	$\delta \cdot 10^{-10}$, м	S_m/S
7 000	2,3	0,30
36 000	2,4	0,25
126 000	2,4	0,27

Поверхностное давление достигает значения $1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² (см. рис. 5-13) и δ близка толщине горизонтально расположенной углеводородной цепи (примерно $3 \cdot 10^{-10}$ м). Интересно отметить, что при том же значении Γ/Γ_m в случае низкомолекулярных ПАВ $\delta \approx 6 \cdot 10^{-10}$ м (см. табл. 2-8). Это можно объяснить тем, что цепи высокомолекулярного соединения на поверхности воды, переплетаясь, придают упругие свойства слою при его меньшей толщине и механизм их действия иной, чем низкомолекулярных ПАВ. Значение $\pi \approx 1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² было принято за характеристическую величину потому, что примерно при этом давлении слой становится жидко-растянутым. Концентрация молекул на поверхности (S_m/S) в этом случае примерно такая же, как у жидких низкомолекулярных ПАВ (см. табл. 2-8).

СМЕШАННЫЕ ПЛЕНКИ

Особый интерес как с научной, так и с практической точки зрения представляют смешанные пленки на границе раздела фаз, состоящие из низко- и высокомолекулярных ПАВ, поскольку они подобны многим природным системам (оболочки жировых шариков молока, эритроцитов, клеток, хиломикроннов и т. д.). Основными составными частями биологических мембран и других природных оболочек являются белки, фосфолипиды, глицериды кислот, стеролы и др. Такие системы представляют собой смешанные нерастворимые пленки.

Трудности при проведении биологических экспериментов на живых системах вызывают необходимость использования для

исследования адекватных моделей — смешанных монослоев ПАВ на границе раздела фаз.

Согласно существующим представлениям о таких пленках [43], компоненты в них могут образовывать отдельные островки или гомогенную смешанную пленку.

Поведение пленок кислот, поливинилбензоата и поливинилацетата, находящихся в согласии с уравнением идеальной смеси, исследовал Райс с сотр. [44—46]. На электронных микрофотографиях видно, что в пленках с поливинилацетатом есть островки кислот, однако исследования давления разрушения и сжимаемости позволили авторам заключить, что пленка гомогенна. По их мнению, молекулы поливинилацетата ориентированы горизонтально, а молекулы кислот — вертикально. Давление разрушения такой смеси больше, чем в случае пленки одного ПАВ. Несмотря на то, что полимер может выдавливаться из смешанной пленки, последняя обладает повышенной стабильностью. Согласно объяснениям авторов, это является результатом действия водородных связей между карбоксильными и ацетатными группами.

Увеличение поверхностного давления вследствие взаимодействия между полимером и добавкой отметили Затц с сотр. [24].

Смеси двух изомеров полиметилметакрилата изучали Таканаши и др. [47], которые на основе полученной зависимости поверхностного давления от площади пленки сделали заключение о сильной когезии двух стереоизомеров на поверхности раздела воздух—вода. При соотношении изомеров 2 : 1 между ними образуется стереокомплекс.

Идеальными смесями являются смешанные пленки некоторых низкомолекулярных веществ [48, 49].

Ву и Хунтсбергер [50] исследовали свойства монослоев из шести бинарных смесей полиметилметакрилатов и поливинилацетата на поверхности воды. Термодинамический анализ полученных результатов показал, что хотя полимеры в объеме не взаимодействуют, на поверхности раздела фаз молекулы ориентированы таким образом, что подобные группы разных молекул располагаются рядом и взаимодействуют при контакте.

В случае идеальных растворов веществ в пленке общее уравнение давления можно записать как функцию давлений каждого из ПАВ [33].

$$\pi_{ад} = S_{12} \left(\frac{\pi_1}{S'} + \frac{\pi_2}{S''} \right)$$

или

$$\pi_{ад} = \pi_1 \theta_1 + \pi_2 \theta_2 \quad (5-1)$$

где S_{12} — площадь поверхности пленки, занимаемая 1 г смеси веществ 1 и 2; π_1 и π_2 — поверхностные давления пленок веществ 1 и 2 в предположении, что при данной поверхности S_{12}

пленка состоит из одного вещества 1 или 2; S' и S'' — площади поверхностей пленок, занимаемые 1 г веществ 1 и 2 при π_1 и π_2 ; Θ_1 и Θ_2 — массовые доли веществ 1 и 2 в смешанной пленке.

На рис. 5-14 представлены изотермы $\pi-S$ и $\pi_{ад}-S$ смешанных пленок, состоящих из поливинилацетата и моноолеата пентаэритрита. Из данных рисунка видно, что измеренное и рассчитанное по формуле (5-1) давления указанных веществ практически совпадают независимо от соотношения в пленке высокомолекулярного и низкомолекулярного веществ.

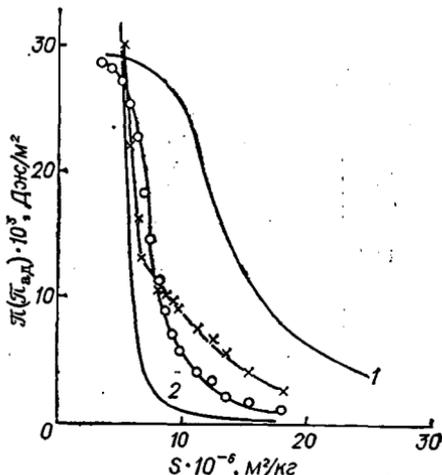
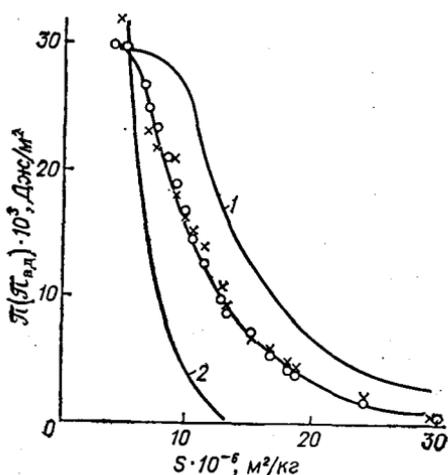


Рис. 5-14. Изотермы $\pi-S$ (○) и $\pi_{ад}-S$ (×) смешанной пленки поливинилацетата и моноолеата пентаэритрита и изотермы пленок поливинилацетата (1) и моноолеата пентаэритрита (2).

Рис. 5-15. Изотермы $\pi-S$ (○) и $\pi_{ад}-S$ (×) смешанных пленок поливинилацетата и пентадециловой кислоты в соотношении 1 : 2 и изотермы пленок поливинилацетата (1) и пентадециловой кислоты (2).

Если низкомолекулярным веществом в пленке является твердая жирная кислота, наблюдается различие в значениях π и $\pi_{ад}$ (рис. 5-15), т. е. не выполняется правило аддитивности.

Изотермы расчетных и экспериментальных значений поверхностного давления сдвинуты в сторону изотермы вещества, количественно преобладающего в пленке. В случае смешанных пленок твердых кислот (пентадециловая, стеариновая) с поливинилацетатом при небольших поверхностных концентрациях изотерма, рассчитанная по уравнению (5-1), расположена выше, чем экспериментальная, т. е. $\pi_{ад} > \pi$. При высоких концентрациях ПАВ в пленке $\pi > \pi_{ад}$.

Такое различие можно объяснить следующим образом. В области низких поверхностных концентраций ПАВ молекулы твердой кислоты в смешанной пленке связаны в «островки» и не оказывают существенного влияния на давление до момента

соприкосновения друг с другом. Поверхностное давление в такой пленке в основном определяется поливинилацетатом и $\pi_{ад} > \pi$ вследствие того, что $\pi_{ад}$ рассчитано на общую концентрацию вещества в пленке. При высокой концентрации в пленке «островки» молекул жирных кислот, соприкасаясь друг с другом, создают дополнительное по отношению к молекулам полимера поверхностное давление и $\pi > \pi_{ад}$. Чем больше поливинилацетата

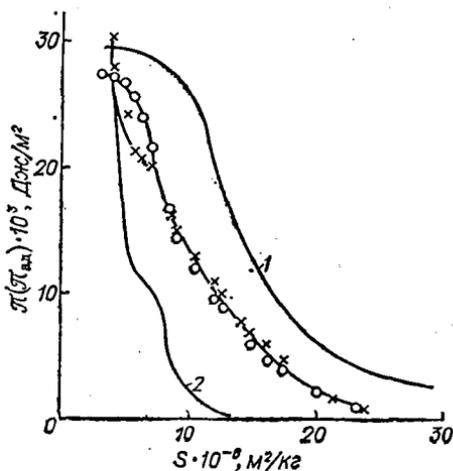


Рис. 5-16. Изотермы $\pi-S$ (O) и $\pi_{ад}-S$ (X) смешанной пленки миристиновой кислоты и поливинилацетата и изотермы пленок поливинилацетата (1) и миристиновой кислоты (2).

При более высоких концентрациях миристиновой кислоты, при переходе к твердому агрегатному состоянию $\pi_{ад} > \pi$.

Сравнивая все результаты, следует заключить, что для смешанных пленок выполняется формула (5-1) в том случае, если оба ПАВ образуют жидко-растянутые монослои. В смешанных пленках полимеров и твердых низкомолекулярных ПАВ, растекаемость которых низка, молекулы связаны в «островки», соединяющиеся молекулами высокомолекулярного ПАВ, при этом $\pi \neq \pi_{ад}$.

Аналогичные результаты получены [33] на смешанных пленках лицитина и яичного альбумина на водном растворе сульфата аммония.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАВ КАК СТАБИЛИЗАТОРЫ ЭМУЛЬСИЙ Эмульгирующая способность высокомолекулярных ПАВ

Высокомолекулярные ПАВ широко применяют в качестве стабилизаторов эмульсий. Такие эмульгаторы, как желатина, сапонин, казеин, известны давно, а в настоящее время ассор-

тимент высокомолекулярных ПАВ непрерывно расширяется. Необратимый характер адсорбции обуславливает высокую устойчивость эмульсий, стабилизированных высокомолекулярными ПАВ, а следовательно, и их большое практическое значение. Однако эмульгирующие свойства этого класса ПАВ исследованы слабо и обзоры по данному вопросу отсутствуют. Для рассмотрения закономерностей эмульгирующей способности высокомолекулярных ПАВ чрезвычайно удобными объектами являются поливиниловые спирты, которые легко варьируются как по молекулярной массе, так и по соотношению полярных и неполярных групп, благодаря замещению гидроксильных на менее полярные сложноэфирные, в частности ацетатные, группы.

В главе 3 показано, что устойчивость эмульсий зависит от размера элементарных капель. Следовательно, для сравнения стабилизирующих свойств различных ПАВ необходимо, чтобы эмульсии, полученные с помощью этих ПАВ, обладали одинаковой дисперсностью.

На рис. 5-17 приведена зависимость изменения во времени числа капель предельных высококонцентрированных эмульсий толуола, стабилизированных поливиниловыми спиртами различного содержания ацетатных групп. Эмульсии были получены методом Кремнева [51] и имели одинаковую начальную дисперсность. Как видно из данных рисунка, независимо от молекулярной массы и содержания ацетатных групп стабилизирующие свойства исследованных поливиниловых спиртов одинаковы, так как в статических условиях все эмульсии разрушались практически одинаково [11].

Подробно исследованы [10] 75%-ные эмульсии толуола в воде, стабилизированные поливиниловыми спиртами, при этом определялось время полураспада ($\tau_{1/2}$). Показано (табл. 5-8), что после достижения определенной концентрации ПАВ устойчивость эмульсии остается одинаковой. Молекулярная масса поливинилового спирта в диапазоне 11 000—84 000 не влияет на устойчивость эмульсии (табл. 5-9). В статических условиях практически не влияет на устойчивость эмульсии

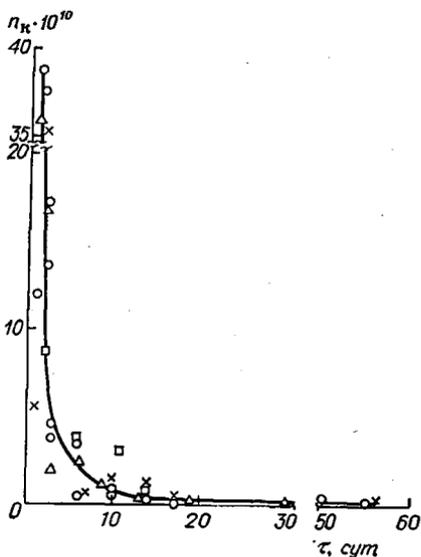


Рис. 5-17. Зависимость от времени числа капель высококонцентрированных эмульсий толуола, стабилизированных 5% растворами поливиниловых спиртов.

Содержание ацетатных групп, %: ● — 4.1; × — 10.7; △ — 18.7; □ — 25.3; ○ — 33.0.

ТАБЛИЦА 5-8. Зависимость $\tau_{1/2}$ эмульсий толуола от концентрации поливинилового спирта

Молекулярная масса эмульгатора 32 000; содержание ацетатных групп 18,2%.

Концентрация ПАВ. % (масс.)	$V_K \cdot 10^{10}$, м ³	$\tau_{1/2}$, мин	Концентрация ПАВ. % (масс.)	$V_K \cdot 10^{10}$, м ³	$\tau_{1/2}$, мин
0,001	—	0	0,2	5,2	46
0,002	4,1	13	0,5	4,5	40
0,01	4,4	47	1,0	5,3	35
0,05	5,0	35	2,0	4,3	61
0,1	5,0	51			

ТАБЛИЦА 5-9. Зависимость $\tau_{1/2}$ эмульсий толуола от молекулярной массы поливинилового спирта

Концентрация эмульгатора в водном растворе 0,2%.

Характеристика образца поливинилового спирта		$V_K \cdot 10^{10}$, м ³	$\tau_{1/2}$, мин
молекулярная масса $M \cdot 10^{-3}$	содержание ацетатных групп, % (масс.)		
11	9,8	5,2	40
28	9,9	5,7	70
35	10,0	5,4	62
48	10,0	5,8	47
84	10,0	5,1	69

ТАБЛИЦА 5-10. Зависимость $\tau_{1/2}$ эмульсий толуола от содержания ацетатных групп в молекуле поливинилового спирта

Концентрация эмульгатора 0,2%.

Характеристика образца поливинилового спирта		$V_K \cdot 10^{10}$, м ³	$\tau_{1/2}$, мин
содержание ацетатных групп, % (масс.)	молекулярная масса, $M \cdot 10^{-3}$		
1,4	30	6,2	53
9,9	28	5,7	70
10,0	35	5,4	62
18,2	32	5,2	46
30,8	32	5,3	52

ТАБЛИЦА 5-11. Зависимость степени окрашивания полимеризуемых эмульсий стирола от содержания ацетатных групп в поливинилово спирте и его концентрации

Характеристика образца поливинилового спирта		Содержание неокрашенных капель полистирола, % (масс.)	Характеристика образца поливинилового спирта		Содержание неокрашенных капель полистирола, % (масс.)
концентрация в водной фазе, % (масс.)	содержание ацетатных групп, % (масс.)		концентрация в водной фазе, % (масс.)	содержание ацетатных групп, % (масс.)	
Частота вращения мешалки 150 об/мин			Частота вращения мешалки 270 об/мин		
0,2	1,8	0,5	0,2	1,8	0
	7,8	3		9,8	41
	14,7	79		15,4	84
	18,8	85		20,8	89
	23,4	87		24,6	83
	30,8	88	0,1	15,4	73
			0,05	15,4	70
			0,02	15,4	27
			0,01	15,4	0,0

К аналогичному эффекту приводит повышение концентрации поливинилового спирта (табл. 5-11). С увеличением поверхностной активности снижается межфазное натяжение, облегчается диспергирование, уменьшается размер капель эмульсии и увеличивается ее устойчивость.

Количество высокомолекулярного ПАВ, необходимого для стабилизации

Если в случае низкомолекулярных ПАВ легко рассчитать (см. стр. 170) площадь поверхности, которую может стабилизировать данное количество определенного ПАВ, то высокомолекулярные соединения не поддаются подобного рода расчетам. Единственная возможность оценить количество застабилизированной эмульсии с помощью высокомолекулярного ПАВ — это эксперимент.

В этой главе приведены данные о зависимости S_{∞} от концентрации для различных высокомолекулярных ПАВ. Ранее показано (см. рис. 5-4 и табл. 5-5), что эта зависимость проходит через максимум.

Не представляется также возможным рассчитать концентрационные пределы, в которых высокомолекулярные ПАВ являются эмульгаторами. Характер эмульгирования этими ПАВ более сложный, чем низкомолекулярными. Кроме нижнего предела концентрации, при котором наступает эмульгирование (C_c), необходимо иметь данные о концентрации, при которой достигается максимальное значение S_{∞} , а в некоторых случаях — верхний предел концентраций, при котором высокомолекулярное ПАВ уже не стабилизирует эмульсий.

Как показано в работе [52], S_e поливиниловых спиртов зависит от поверхностно-активных свойств. Например, при содержании ацетатных групп 10% и выше поливиниловые спирты эмульгируют при концентрации 0,01%, а при содержании 0,5—7% в тех же условиях — лишь при концентрации 0,1—0,2%. Как видно из данных табл. 5-5, S_e белков резко колеблется.

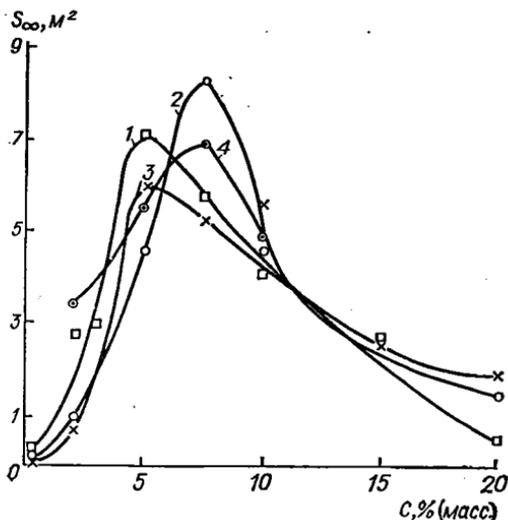


Рис. 5-18. Зависимость S_{∞} различных эмульсий от концентрации поливинилового спирта, содержащего 10,7% ацетатных групп:

1 — толуол; 2 — четыреххлористый углерод; 3 — гептан; 4 — дихлорэтан.

Свойства растворителей слабо влияют на S_{∞} . Значение предельной поверхности эмульсий для различных растворителей, отличающихся полярностью, плотностью и другими свойствами, имеет один порядок (рис. 5-18).

Следует отметить, что эмульгирующие свойства высокомолекулярных ПАВ не связаны с их студнеобразующими свойствами. Так, ацетилированные поливиниловые спирты являются превосходными стабилизаторами эмульсий, но не образуют студней [53], а студнеобразующее вещество агар-агар оказывается малоэффективным стабилизатором эмульсий.

Влияние внешних факторов на стабилизирующие свойства высокомолекулярных ПАВ

Показано [52], что устойчивость стабилизированных поливиниловыми спиртами эмульсий при возрастании температуры от 20 до 80 °С снижается. В ряде случаев при повышенных температурах получались эмульсии с более высокой дисперсностью, благодаря уменьшению межфазного натяжения. Однако эффект понижения устойчивости превалировал.

В литературе [54] есть указания, что присутствие в воде хлоридов натрия, магния и кальция отрицательно влияет на эмульгирующую способность поливиниловых спиртов. В более поздних исследованиях [13] показано, что с повышением концентрации соли в водном растворе наблюдается максимум стабилизирующей способности поливиниловых спиртов. Абсолютная величина максимума и количество соли, необходимое для его достижения, зависят от содержания ацетатных групп в поливиниловом спирте, его концентрации в растворе и температуры. Появление максимума, видимо, связано со следующими явлениями. При достижении определенной концентрации соли наблюдается помутнение раствора. Максимальная устойчивость соответствует концентрациям соли, предшествующим этому помутнению. При дальнейшем увеличении концентрации соли появляются хлопья поливинилового спирта, что сопровождается резким уменьшением времени жизни эмульсии.

Увеличение стабилизирующего действия поливиниловых спиртов в присутствии солей обусловлено осаждением на поверхности капелек дополнительных количеств стабилизатора и созданием дополнительного структурно-механического барьера.

Образование структурно-механического барьера наблюдалось при растворении в органической фазе алкоголята алюминия [13]. При диспергировании органической фазы в водном растворе поливинилового спирта алкоголят алюминия диффундировал на границу раздела фаз, где гидролизировался. Вокруг капли образовывалась нерастворимая в воде пленка гидроксида алюминия, связанная поливиниловым спиртом. Такой слой обеспечивал исключительно высокую устойчивость эмульсий.

Из рассмотренного материала можно сделать обобщающие выводы. Высокомолекулярные ПАВ образуют на поверхности эмульсий трехмерную структуру, не разрушающуюся при разбавлении эмульсий водой и в ряде случаев сохраняющуюся при удалении дисперсной фазы. Объем защитной структуры и площадь поверхности эмульсии являются функциями строения и числа элементарных звеньев полимера. Чтобы высокомолекулярное соединение было способно образовывать защитные оболочки, необходима подвижность их цепей и наличие участков и групп, взаимодействующих между собой в растворе (гидрофобное взаимодействие, водородные связи и т. д.). «Жесткие» молекулы типа целлюлозы и глобулярные белки не стабилизируют эмульсии без кардинального разрушения первичной структуры.

Известны высокомолекулярные соединения, например некоторые полисахариды, которые образуют структурированные системы (гели), однако они не поверхностно-активны и не стабилизируют эмульсий. Естественно, что между гидрофильными и гидрофобными группами в молекулах высокомолекулярных ПАВ должно быть определенное соотношение [55].

Если для низкомолекулярных ПАВ из правила Банкрофта имеется значительное число исключений, то для высокомолекулярных ПАВ оно выполняется. Объясняется это тем, что сетка образуется с одной стороны поверхности раздела фаз — в непрерывной фазе, в которой растворимо высокомолекулярное ПАВ, именно эта фаза становится непрерывной.

Таким образом, высокомолекулярные ПАВ стабилизируют эмульсии, образуя трехмерную сетку, располагающуюся всегда в непрерывной фазе и прочно удерживающуюся на поверхности раздела фаз.

МИКРОКАПСУЛЫ

Значение микрокапсул и механизм микрокапсулирования

В последнее время в связи с развитием техники получения микрокапсул особое значение приобрели оболочечные структуры из высокомолекулярных соединений, которые представляют собой твердые или жидкие вещества, покрытые плотной оболочкой. Размер частиц микрокапсул варьируется от нескольких микрометров до миллиметров, при этом толщина стенок составляет примерно 1% диаметра. В принципе микрокапсулы моделируют биологические клетки, которые защищены оболочками различной степени проницаемости.

Практическое значение процесса микрокапсулирования заключается в том, что содержащееся в капсуле вещество защищено от внешних воздействий, соприкосновения с окружающей средой, испарения и т. д. Например, толуол и октан имеют свойства твердых тел, несовместимые реактивы до разрушения оболочки существуют вместе (клеевые составы и их отвердители), неприятные на вкус вещества (рыбий жир, касторовое масло и другие) в микрокапсулах безвкусны и легко принимаются во внутрь. Миннаторность защитных приспособлений расширяет круг их применения.

Все эти преимущества обусловили бурное развитие техники микрокапсулирования в последнем десятилетии, хотя первые работы были начаты еще в тридцатых годах.

Методы микрокапсулирования делятся на три большие группы:

1. Коллоидно-химические, основанные на высаживании высокомолекулярного соединения из раствора на поверхность частицы, которую необходимо замикрокапсулировать, с последующим сжатием и отверждением поверхностного слоя.

2. Химические (синтетические) — с помощью полимеризации или поликонденсации на поверхности раздела фаз эмульсии создается пленка из высокомолекулярного соединения, защищающая дисперсную фазу.

3. Физические или механические — вакуумное металлизирование, осаждение оболочек из расплава, центрифугальный, экструзионный методы и т. д.

В соответствии с темой главы здесь рассмотрен только коллоидно-химический метод. По этому методу полимер, который предназначен для образования оболочки микрокапсулы, растворяют в непрерывной фазе, например желатину в воде. В данном растворе диспергируют вещество дисперсной фазы. Получают эмульсию или суспензию, дисперсная фаза которой защищена адсорбционной оболочкой, имеющей рыхлую структуру (см. стр. 246). Далее выделяют оболочечный материал на поверхность капли в виде плотной оболочки. При этом происходит как сжатие бывшего защитного слоя эмульсии, так и выпадение высокомолекулярного ПАВ из раствора на поверхность. Эту операцию можно осуществлять различными методами: изменением рН, введением электролитов (высаливание), воздействием ультразвука, изменением температуры, введением растворителя или второго высокомолекулярного соединения, противоположного по знаку первому.

Дальнейшей операцией является отверждение, которое производят с помощью ряда методов: экстракцией растворителя из стенки микрокапсулы с помощью жидких агентов [56, 57], сушкой микрокапсул с применением ПАВ [58], солей [59] и адсорбентов [60]. Наиболее распространенный метод отверждения — сшивка оболочечного полимера, которую осуществляют, например, с помощью альдегидов, образующих мостики между —NH, —OH и другими группами соседних молекул. В случае белков отвердителями могут быть дубители — танины.

Механизм явлений, происходящих при получении микрокапсул коллоидно-химическими методами, можно представить следующим образом. Первичным процессом является получение эмульсии с образованием на поверхности капелек защитного слоя из высокомолекулярного ПАВ, толщина которого лежит в пределах 0,05—1 мкм (см. табл. 5-5). При этом количество высокомолекулярного ПАВ на 1 см² поверхности колеблется от 3·10⁻³ до 40·10⁻³ г. При сжатии такой оболочки толщина слоя будет составлять (25—300)·10⁻¹⁰ м. Однако при сжатии оболочки на поверхность капли выпадает дополнительное количество оболочечного вещества из раствора.

При сжатии защитного слоя оболочка превращается из студнеобразной в аморфную массу, плотность которой близка плотности оболочечного вещества. Выше указано, что толщина достаточно прочной оболочки микрокапсулы должна составлять примерно 0,01 от ее диаметра. Толщину сжатой оболочки можно рассчитать по формуле

$$\delta = \frac{Q}{S_k \rho}$$

где Q — количество ПАВ, осевшего на поверхность эмульсии; S_k — поверхность всех капель; ρ — плотность оболочечного вещества.

Количество оболочечного вещества, перешедшее на межфазную поверхность, несложно определить по изотерме поверхностного натяжения.

Каким же условиям должна отвечать оболочка капсул? Во-первых, она должна иметь гидрофобные участки в случае стабилизации капелек масла в воде. Гидрофобными группами оболочка прикрепляется к поверхности жировых капелек. Во-вторых, в оболочке должен быть гидрофильный слой, чтобы через нее не проникало гидрофобное вещество капсулы. В случае гидрофобного содержимого и гидрофобной оболочки проникновение может происходить из-за капиллярных эффектов. Если же в микрокапсуле должно содержаться гидрофильное вещество, то основная часть защитного слоя должна быть гидрофобной и только внутренняя тонкая часть оболочки — гидрофильной.

При необходимости получить сыпучие гранулы их следует обработать твердым эмульгатором.

Так как процессы микрокапсулирования имеют большое практическое значение, а обзорная литература практически отсутствует, то приведем в качестве примера рецепты получения микрокапсул органической жидкости в воде и воды в органической жидкости*.

Примеры получения микрокапсул

Микрокапсулирование толуола [61]. Желатину, модифицированную фталевым ангидридом, получают следующим образом: 100 г желатины растворяют в 1100 мл воды при 40 °С; рН получаемого раствора устанавливают в пределах 9,5—10,5 с помощью 10% водного раствора едкого натра. В течение 30 мин постепенно добавляют 11 г фталевого ангидрида, растворенного в 77 мл ацетона, поддерживая при этом рН в указанном интервале. Реакцию продолжают 30 мин при 40 °С, после чего рН понижают до 6—7 с помощью 10% водного раствора серной кислоты.

250 мл полученного раствора желатины добавляют при перемешивании к 700 мл воды при 40 °С. К раствору для понижения рН до 4,3 добавляют уксусную кислоту, затем при непрерывном перемешивании — 200 мл толуола. После этого медленно понижают температуру до 25 °С, а затем быстро до 10 °С. В систему вводят 10 мл глутарового альдегида, и всю систему выдерживают при комнатной температуре в течение 12 ч. Отвержденные капсулы размером 40—50 мкм отделяют и высушивают.

Микрокапсулирование водного раствора гемолизата (приготовленного из крови млекопитающих) [62]. 3 мл забуференного гемолизата механически эмульгируют в 30 мл эфира, предварительно насыщенного водой и содержащего в качестве эмульгатора 1% спен-85.

* Во время подготовки настоящего издания была опубликована монография: Солодовник В. Д. Микрокапсулирование. М., Химия, 1980. 216 с.

После вращения мешалки в течение 1 мин в систему добавляют 25 мл раствора коллодия (освобожденного испарением от спирта * и доведенного до исходного объема эфиром) и перемешивание продолжают еще 30 с. Сосуд вынимают из ледяной бани, закрывают и выдерживают 45 мин. В течение этого периода нитроцеллюлоза постепенно осаждается на внешней поверхности каждой микрокапли. На данной стадии стенки микрокапсулы еще плохо сформированы и завершить формирование оболочек микрокапсул следует в другой среде. Такой средой может служить бутилбензоат, который имеет необходимую плотность ($\sim 1,00$ кг/л), является плохим растворителем для коллодия, не смешивается с водой и может быть легко удален на последующих стадиях обработки микрокапсул.

Микрокапсулы суспендируют в бутилбензоате следующим методом. При осторожном перемешивании добавляют 1 мл неразбавленного спен-85. Назначение последнего заключается в предупреждении агрегирования микрокапсул в процессе центрифугирования. Затем весь объем суспензии распределяется в четыре пробирки на 15 мл и суспензию отделяют центрифугированием в течение 5 мин. Из каждой трубки удаляют около 1 мл всплывшего осадка, после чего микрокапсулы перемешивают до тех пор, пока они не диспергируют до такого состояния, что без труда могут различаться невооруженным глазом. После этого к каждой трубке добавляют 7,5 мл бутилбензоата, содержащего 1% спен-85, и тщательно перемешивают с суспензией. Содержимое всех четырех трубок собирают в сосуд вместимостью 100 мл и перемешивания в течение 30 с. Затем суспензию оставляют открытой без перемешивания в течение 30 мин, позволяя эфиру испариться. В процессе этой операции внешняя поверхность оболочек микрокапсул затвердевает.

Далее микрокапсулы переносят из органической фазы в водную среду, для чего суспензию распределяют в четыре трубки и центрифугируют. Всплывшую часть из каждой трубки удаляют (оставляют примерно по 0,25 мл). После этого микрокапсулы снова диспергируют (стеклянной палочкой) и к каждой трубке добавляют 6,25 мл раствора твин-20 (50% раствор в воде). Далее микрокапсулы диспергируют в водной среде — сначала перемешиванием стеклянной палочкой, а после соединения содержимого всех трубок в сосуде на 100 мл перемешиванием в течение 30 с. На этой стадии (в гипертоническом растворе твин-20) микрокапсулы имеют неправильную форму, но возвращаются к сферической форме, если суспензию незамедлительно разбавить 20 мл воды. Слегка мутный всплывший слой может быть удален центрифугированием, а микрокапсулы снова суспендируют в 1% рас-

* В данном случае присутствие спирта нежелательно, так как он вызывает осаждение протеина из водной фазы.

творе твин-20. В такой форме микрокапсулы хранятся в холодильнике до использования.

Более высокая концентрация твин-20 благоприятствует перенесению микрокапсул из органической среды в водную, более низкая концентрация предупреждает агрегацию микрокапсул в процессе длительного хранения. При необходимости микрокапсулы могут быть отмыты от твин-20 на центрифуге.

ЗАЩИТНЫЕ ОБОЛОЧКИ ПРИРОДНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Природные защитные оболочки играют важную роль во всех жизненных процессах. Не касаясь всей проблемы биологических защитных оболочек, рассмотрим с позиций коллоидной химии оболочки из поверхностно-активных веществ, которыми защищены природные эмульсии — молоко, млечный сок каучуконосных растений и т. д. Оболочки частиц этих эмульсий совмещенные, т. е. состоят из высокомолекулярных (белки) и низкомолекулярных (фосфолипиды) ПАВ. Природа создала совмещенный эмульгатор — белково-фосфолипидный [1]. Такую же структуру имеют оболочки эритроцитов и ряда других клеток.

Наиболее исследованы оболочки жировых шариков молока. В момент образования молока в организме жир в нем находится в жидком состоянии и молоко является типичной эмульсией М/В. Капельки жира имеют сферическую форму; диаметр их 3—6 мкм. При охлаждении молока начинается кристаллизация жира. Жировые шарики деформируются, что видно под микроскопом, однако защитная оболочка сохраняет свои стабилизирующие свойства теперь уже суспензии жира. При кипячении молока защитная оболочка оказывается также достаточно эффективным стабилизатором. Устойчивость молока как эмульсии достойна удивления; практически ни одно индивидуальное ПАВ не обеспечивает такой устойчивости эмульсии по отношению к коагуляции.

При многократном пропускании сливок через слой воды с последующей окраской жировых шариков пикрокармином и нитразином Шторх (см. [1, с. 8]) обнаружил под микроскопом окрашенную оболочку. В темном поле зрения наблюдались оболочки, исчезающие под действием пепсина. На электронной микрофотографии было видно [1, с. 9], что «жировой шарик окружен тремя слоями: внутренним тонким темным; слоем, который выглядит как серия маленьких бусинок, видимо, состоящих из фосфолипидов; и широким диффузным слоем, по всей видимости, из протеинового материала». Защитные оболочки, промытые водой, спиртом и эфиром, т. е. отделенные от жира, под микроскопом представляются перфорированными фрагментами, разделенными на малые ячейки, которые напоминают сетку. При большом увеличении электронного микроскопа оболочка выгля-

дит как переплетающаяся сетка [55]. Аналогичная картина наблюдается в случае других белковых образований.

Пальмер и сотр. (см. [1, с. 10]) разработали метод выделения оболочечного вещества сбиванием сливок и удалением легкоплавкого жира. При этом было получено оболочечное вещество, содержащее протеины и фосфолипиды (лецитин, кефалин и сфингомиелин).

Оболочечные протеины отличаются от других протеинов (состав их приведен в книге Кинга [1]). По данным Дженеса и Пальмера [63], на 100 см^2 поверхности жировых шариков приходится $(0,034-0,049) \cdot 10^{-3}$ г оболочечных протеинов, а в оболочечном веществе содержится 30% фосфолипидов, что составляет $(0,015-0,022) \cdot 10^{-3}$ г на 100 см^2 межфазной поверхности. Это соответствует толщине слоя $(18-26) \cdot 10^{-10}$ м (длина молекулы лецитина равна $22 \cdot 10^{-10}$ м), т. е. предельному мономолекулярному слою фосфолипидов.

Отношение числа гидрофильных боковых групп полипептидной цепи к гидрофобным равно примерно 2, т. е. оболочечный протеин гидрофилен.

На основании этих фактов укрепилось мнение [1] о том, что оболочка жирового шарика имеет следующую структуру. Первичный слой состоит из монослоя радиально ориентированных молекул фосфолипидов с углеводородными радикалами в жировой фазе и гидрофильными группами в водной. Затем следует слой из развернутых молекул оболочечного протеина, цепи которого соприкасаются в некоторых местах с поверхностью жирового шарика. Цепи полипептида свернуты и скручены различным образом, но не исключено, что в некоторых местах цепи располагаются упорядоченно. Ионизированные группы могут образовывать связи с фосфолипидами благодаря электростатическим силам. На поверхности этого слоя вместе с гидрофильными группами расположены гидрофобные участки молекулы протеина. Гидрофобные боковые цепи первого протеинового слоя могут также взаимодействовать с гидрофобными участками второго протеинового слоя, гидрофильные боковые группы которого вытянуты в плазму молока. Далее Кинг предполагает возможность «лоскутного» фосфолипидного слоя и непрерывную структуру полипептидного слоя, а также иную структуру воды в слое, прилегающем к поверхности жирового шарика и расположенном между полипептидными цепями. Модель такого слоя, представленная на рис. 5.19, соответствует представлениям коллоидной химии и отвечает наиболее энергетически выгодной структуре [70].

Существует мнение, что протеины и фосфолипиды образуют комплекс. Однако твердых доказательств нет, так как фосфолипиды легко вымываются из оболочки неполярными растворителями (такими, как эфир и парафиновые углеводороды), а осуществляется комплексобразование только благодаря наличию полярных групп.

Интересно, что частицы каучукового млечного сока (латекса) имеют оболочку, подобную оболочке продуктов животного происхождения — жировых шариков молока. Даже по электрическим свойствам они близки. Подвижность частиц каучука в электрическом поле равна $2,7 \cdot 10^{-4}$ см²/(В·с), а жировых шариков молока — $2,5 \cdot 10^{-4}$ см²/(В·с).

Частицы латекса, размер которых составляет $(200—20\ 000) \times 10^{-10}$ м, представляют собой углеводород, покрытый лецитиново-протеиновой оболочкой, при этом предполагается [64], что непосредственно к углеводородной фазе примыкает фосфолипидный слой, а затем располагается протеиновый слой.

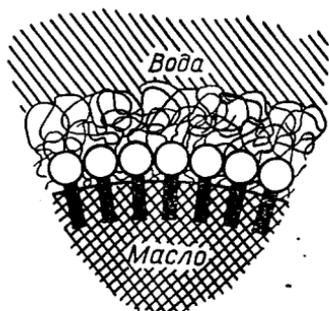


Рис. 5-19. Двухслойная оболочка жировой капли.

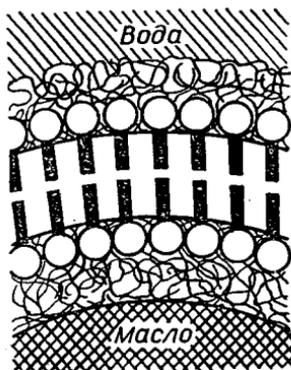


Рис. 5-20. Трехслойная оболочка жировой капли.

Биологи, изучая процесс лактации (выделение капелек жира из молочной железы), заметили [65], что жировые капельки, выходя из клетки молочной железы, обволакиваются биомембраной этой клетки. Биомембраны клеток имеют бимолекулярный фосфолипидный слой, окруженный с обеих сторон диффузным протеиновым слоем, т. е. представляют собой как бы два совмещенных адсорбционных слоя, соединенных углеводородными радикалами фосфолипидов. Если капелька обволакивается такой мембраной, то она должна иметь иную защитную оболочку, чем адсорбционный слой, состоящий из высоко- и низкомолекулярных ПАВ.

На основании такого механизма можно представить следующую модель защитного слоя природных эмульсий (рис. 5-20). Непосредственно к жиру примыкает слой протеина, затем располагается бимолекулярный слой фосфолипидов, непосредственно не примыкающий к неполярной фазе жира, а потом снова протеиновый слой. Полярные группы фосфолипидов соприкасаются с протеиновыми слоями. Углеводородные же радикалы образуют собственную фазу толщиной примерно $50 \cdot 10^{-10}$ м.

В работе [71] описано электронно-микроскопическое исследование жировых шариков молока на разных стадиях их образования: в клетке молочной железы, при выходе из этой клетки

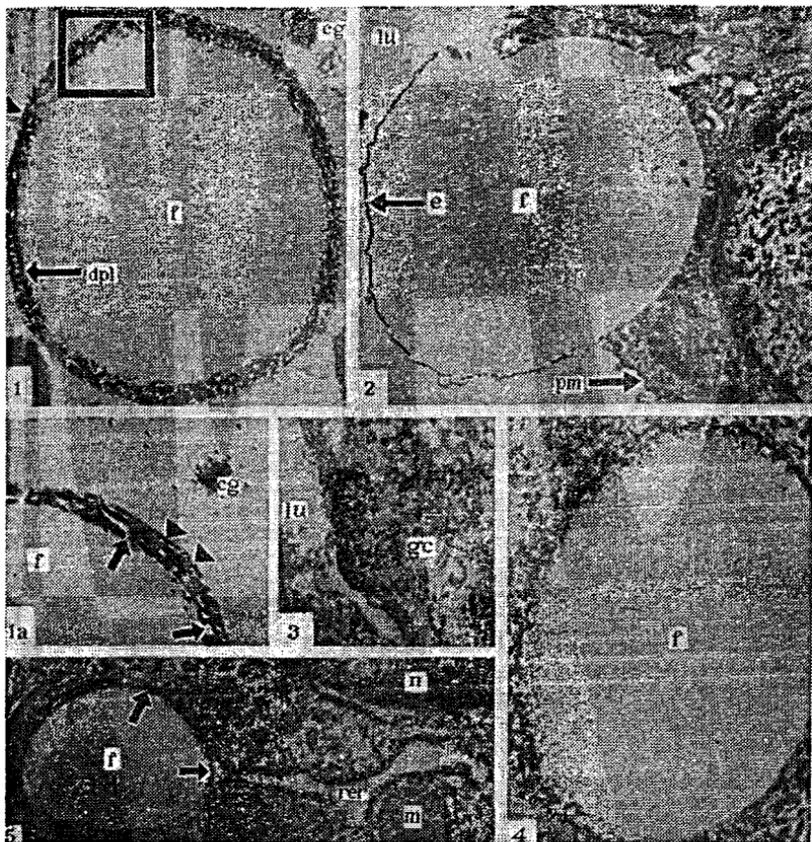


Рис. 5-21. Электронная микрофотография жировых капелек молока на разных стадиях их образования.

1 — Жировая каплячка человеческого молока: *dpl* — оболочка; *f* — жир; *cg* — казеиновая глобула, X 128000. Выделенный в квадрат участок дан на рис. 5-21 (1а) с увеличением X 180160.

2 — Жировая каплячка во время выхода в просвет альвеолы (*lu*) молочной железы корня мягкой белой крысы: *e* — оболочка капли; *pm* — мембрана клетки; *п* — ядро клетки, X 16000.

3 — Отрезок трехслойной мембраны: *gc* — цитоплазма, X 180160.

4 — Искусственная жировая каплячка, стабилизированная белково-фосфолипидным стабилизатором, X 122960.

5 — Жировая каплячка в момент возникновения внутри цистерны шероховатой эндоплазматической ретикулы (*rer*). Видна только протеиновая оболочка; *m* — митохондрия, X 45176.

и в молоке (рис. 5-21). Для сравнения приведена жировая каплячка синтетической эмульсии, стабилизированной растворенными в воде лецитином и желатиной. Из рис. 5-21 (1) видно, что жировая фаза электронно-прозрачна, а протеиновые слои тем-

ные и неодинаковые, их несколько и они разделены электронно-прозрачными слоями, очевидно, фосфолипидов. Толщина диффузного протеинового слоя в среднем $150 \cdot 10^{-10}$ м, фосфолипидного слоя $(49-51) \cdot 10^{-10}$ м и плотных протеиновых слоев примерно $30 \cdot 10^{-10}$ м.

При выходе из молочной клетки (рис. 5-21 (2)) жировая капелька обволакивается мембраной. Участок мембраны показан на рис. 5-21 (3). Толщина липидного слоя и двух плотных протеиновых слоев мембраны приведена в табл. 5-12, из которой видно хорошее соответствие с данными различных авторов. Толщина протеиновых и липидного слоя мембраны равна соответственно внешнему протеиновому и липидному слою капельки молока.

ТАБЛИЦА 5-12. Толщина протеинового и липидного слоев биомембран

Материал	Толщина слоя, $\delta \cdot 10^{10}$, м		Литературный источник
	протеино- вого	липидного	
α -Цитомембрана	30—50	40	66
Мембрана митохондрий	32	37	
Миелин (unit membrane)	20	35	67
	—	65	68
Дискообразные структуры сыровотки человека	—	50—55	69
Жировые шарики молока	29—32	49—51	Данные, полученные в результате анали- за, рис. 5-21

На рис. 5-21 (4), иллюстрирующем структуру искусственной жировой капельки эмульсии, стабилизированной белково-фосфолипидным эмульгатором, виден только относительно толстый диффузный протеиновый слой. Толщина его примерно равна толщине протеиновых слоев на капельках октана (см. табл. 5-5). Как видно из рис. 5-21 (5), жировая капелька внутри клетки молочной железы покрыта протеиновым слоем. Вне всякого сомнения, под протеиновым слоем как в искусственной жировой капельке, так и внутри клетки имеется фосфолипидный слой, однако он не виден под электронным микроскопом, ибо полярная группа фосфолипида находится в электронно-плотном протеиновом слое, а алифатическая — в прозрачном липидном. Жировая капелька, выходя из цистерны ретикулы, несет на себе двухслойный защитный слой, а при выходе из клетки в просвет альвеолы она захватывает еще трехслойную мембрану структуры. Следовательно, оболочка жировой капельки молока совмещает структуры, показанные на рис. 5-19 и 5-20. Этим объясняется многослойность и высокая диффузность оболочки жировой капельки молока [см. рис. 5-21 (1)].

СТУДНЕОБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Выше показано, что одним из видов стабилизирующего действия ПАВ является создание в непрерывной фазе или в слоях, прилегающих к капле, высоковязких структур, предотвращающих сближение капель. Особенно это характерно для высокомолекулярных соединений, образующих студнеобразные структуры. Кроме того, студнеобразование имеет большое самостоятельное значение и активно изучается как химиками-коллоидниками, так и специалистами по высокомолекулярным соединениям.

В советской литературе наравне с термином студень употребляется название гель. Однако в настоящее время более принято называть гелями системы, возникающие при коагуляции коллоидных растворов и мыл [72], а студнями — системы, полученные при набухании полимерных органических соединений.

Определение и классификация студней

Качественно можно определить студень как двух- или более компонентную систему, состоящую из растворителя и высокомолекулярного соединения, обладающую эластическими свойствами и сохраняющую приданную ей форму.

Студнеобразное состояние отличается как от твердого, так и от жидкого агрегатного состояния своими характерными реологическими свойствами. С одной стороны, студни, как и твердые вещества, сохраняют свою форму, с другой, — как высоковязкие жидкости, они могут подвергаться значительной деформации. В отличие от жидкостей и твердых тел студни обладают эластическими свойствами.

При исследовании студней замечено, что некоторые из них по поведению напоминают резины, обладающие высокоэластическими свойствами (студни желатины, агар-агара, поливинилового спирта, поливинилхлорида, ацетил- и метилцеллюлозы), другие — невулканизованные каучуки с слабыми эластическими свойствами (пуллулан, Na-карбоксиметилцеллюлоза, пектин, полиакрилонитрил, альгиновая кислота и нитрат целлюлозы). Ряд высокомолекулярных соединений (желатина и агар-агар при концентрации ниже их предела студнеобразования и частично ацетилированный поливиниловый спирт и поливинилацетат при всех концентрациях) дает высоковязкие растворы, напоминающие мази и практически не обладающие эластическими свойствами. В первом случае студни названы [73] истинными, во втором — псевдостуднями (табл. 5.13), в третьем — не являются студнями.

Как видно из табл. 5-13, минимальная концентрация студнеобразования C_{\min} не указывает, к какому типу студнеобразователя относится данное вещество, но служит важным практическим показателем процесса студнеобразования. Не является определяющим фактором в процессе студнеобразования и геоме-

ТАБЛИЦА 5-13. Значение минимальной концентрации студнеобразования и общих свойств студнеобразователей при 25 °С

Вещество	Растворитель	Минимальная концентрация студнеобразования, C_{\min} , %	Собственный объем звена, $V_{зв} \cdot 10^3$, м ³	Объем студни, приходящийся на одно элементарное звено, $V_3 \cdot 10^3$, м ³	Внешний вид	
Желатина	Вода	2,0	100	7,7	Истинный студень	студень
Агар-агар	»	0,2	245	135	То же	
Пуллулан	»	3,0	245	9,0	Псевдостудень	
Поливиниловый спирт	»	20,0	61,1	0,3	Истинный студень	студень
Поливинилхлорид	Дихлорэтан	9,0	85,5	1,1	То же	
Ацетилцеллюлоза	Бензиловый спирт	2,5	386,6	17,0	»	
Na-карбоксиметилцеллюлоза	Вода	6,0	364	6,6	Псевдостудень	
Метилцеллюлоза	»	10,0	265,8	2,9	Истинный студень	студень
Коллоксилин	Ацетон	30,0	359,5	1,3	Псевдостудень	
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	20,0	111,3	0,4	»	
Пектин	Вода	14,0	203,3	2,0	Псевдостудень	
Альгиновая кислота	»	25,0	221,8	1,1	»	

трия молекулы. Например, собственный объем элементарного звена $V_{зв}$ не коррелирует со свойствами студней.

В работе [73] исследованы следующие показатели: модуль упругости E_1 , характеризующий способность тела сопротивляться нагрузке; модуль эластичности E_2 , характеризующий способность тела возвращаться в исходное состояние после снятия нагрузки; вязкость η ; равновесный модуль сдвига, период истинной релаксации и пластичность. Методики для определения этих характеристик подробно описаны [74—76]. Показано [73, 77, 78], что рационально сопоставлять со свойствами студня первые три характеристики, а также минимальную концентрацию высокомолекулярного соединения, при которой из раствора образуется студень.

Из данных табл. 5-14 следует, что модуль упругости E_1 при C_{\min} для всех изучаемых студней составляет примерно $0,1 \cdot 10^4$ Н/м² и не является отличительным признаком между истинными студнями и псевдостуднями. Модуль эластичности при C_{\min} для истинных студней равен примерно $1 \cdot 10^4$ Н/м², для псевдостудней — $0,1 \cdot 10^4$ Н/м², для высоковязких растворов — $0,01 \cdot 10^4$ Н/м². Замечено [73, 77], что при C_{\min} E_1 примерно

ТАБЛИЦА 5-14. Значение реологических показателей при минимальной концентрации студнеобразования (25 °С)

Система	C_{\min} , % (масс.)	$E_1 \cdot 10^{-4}$, Н/М ²	$E_2 \cdot 10^{-4}$, Н/М ²	$\eta \cdot 10^{-4}$, Па·с
Истинные студни				
Желатина—вода	2,0	0,065	0,898	17,0
Агар-агар—вода	0,2	0,129	1,012	6,2
Поливинилхлорид—дихлорэтан	9,0	0,120	1,140	12,4
Поливиниловый спирт—вода	20,0	0,130	1,125	22,0
Ацетилцеллюлоза—бензиловый спирт	2,5	0,106	1,042	27,8
Метилцеллюлоза—вода	10,0	0,123	1,046	2,5
Псевдостудни				
Пуллулан—вода	3,0	0,118	0,177	6,8
Na-карбоксиметилцеллюлоза—вода	6,0	0,089	0,124	8,2
Пектин—вода	14,0	0,123	0,385	14,1
Полиакрилонитрилдиметилформамид	20,0	0,110	0,109	7,8
Альгиновая кислота—вода	25,0	0,080	0,124	5,5
Коллоксиллин—ацетон	30,0	0,067	0,126	2,9
Высоковязкие растворы				
Сольвар (16% ацетатных групп)—вода	20	0,0004	0,005	7,1

в 10 раз меньше E_2 для истинных студней. Однако для псевдостудней E_1 и E_2 при указанной концентрации почти одинаковы.

Вязкость принципиально не отличается для истинных студней и псевдостудней. Например, значение $\eta \approx 7 \cdot 10^5$ Па·с получено для сольвара с 16% ацетатных групп, пуллулана и агар-агара при C_{\min} . Однако эти три вещества резко отличаются по своим студнеобразующим свойствам.

Показано [73, 78], что только все истинные студни дают на начальном участке прямолинейную зависимость вязкости, модулей эластичности и упругости от количества элементарных звеньев в единице объема студня ($C_s = 1/V_s$), в то время как псевдостудни имеют нелинейную зависимость.

Значение минимальной концентрации застудневания истинных студней изменяется с повышением температуры (табл. 5-15). Псевдостудни в исследованном температурном интервале (от 25 до 35 °С) не изменяют C_{\min} и не текут. Однако при более высоких температурах они переходят в растворы.

При исследовании температурной зависимости студнеобразования при C_{\min} обнаружено (по вязкости и модулю эластичности), что студни, обладающие большей энергией активации вязкости, при нагревании переходят из истинных студней в раствор. В других случаях это осуществляется через стадию «псевдостудни» (табл. 5-16). Таким образом, характер зависимости реологиче-

ТАБЛИЦА 5-15. Зависимость минимальной концентрации [в % (масс.)] студнеобразования от температуры для истинных студней

Система	C _{min} при температуре		
	25 °С	30 °С	35 °С
Желатина—вода	2,0 истинный	10,0 истинный	12,5 истинный
Агар-агар—вода	0,2 истинный	0,2 истинный	0,3 истинный
Поливиниловый спирт—вода	20,0 истинный	20,0 псевдо	25,0 истинный
Поливинилхлорид—дихлорэтан	9,0 истинный	9,0 псевдо	10,0 истинный
Ацетилцеллюлоза—бензиловый спирт	2,5 истинный	3,0 истинный	3,0 истинный
Метилцеллюлоза—вода	10,0 истинный	12,5 псевдо	12,5 псевдо

ТАБЛИЦА 5-16. Изменение агрегатного состояния студней в зависимости от температуры

Система	Концентрация С, % (масс.)	Агрегатное состояние при температуре		
		25 °С	30 °С	35 °С
Желатин—вода	2,0	Истинный студень	Раствор	Раствор
Агар-агар—вода	0,2	То же	Истинный студень	»
Поливиниловый спирт—вода	20,0	»	Псевдо-студень	»
Поливинилхлорид—дихлорэтан	9,0	»	То же	»
Ацетилцеллюлоза—бензиловый спирт	2,5	»	Раствор	»
Метилцеллюлоза—вода	10,0	»	»	»

ских свойств от концентрации студнеобразователя является показателем того, к какому типу принадлежат студни.

Этот вывод еще раз подтверждается приведенными ниже результатами. На рис. 5-22, а показана зависимость модуля эластичности E_2 от концентрации полимеров в двух системах: агар-агар—вода и ацетилцеллюлоза—бензиловый спирт при 25 °С. Видно, что при повышении концентрации полимеров эластичность студня увеличивается, проходит через максимум и затем понижается при приближении к твердому агрегатному состоянию,

модуль эластичности которого стремится к нулю. Диаграмма студнеобразного состояния по модулю эластичности выглядит так, как показано на рис. 5-23.

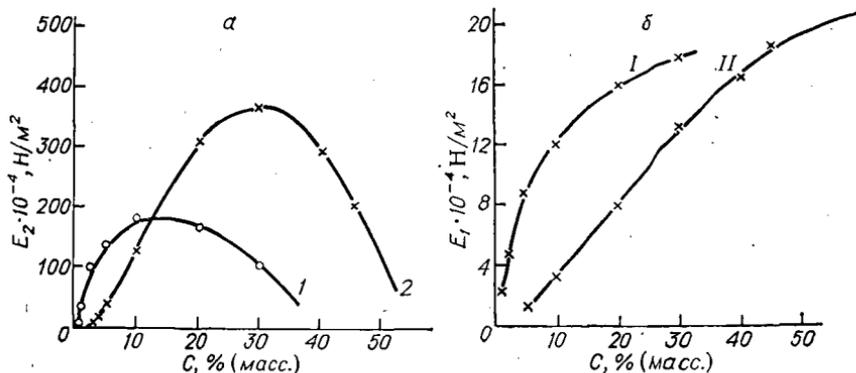


Рис. 5-22. Зависимость E_2 (а) и E_1 (б) от концентрации полимера C при 25 °С. Системы: 1 — агар-агар—вода; 2 — ацетилцеллюлоза—бензиловый спирт. I — жидкость; II — твердое тело.

В отличие от E_2 модуль упругости и вязкость непрерывно увеличиваются с повышением концентрации полимеров (см. рис. 5-22, б). Это закономерно, так как модуль упругости максимален у твердых тел.

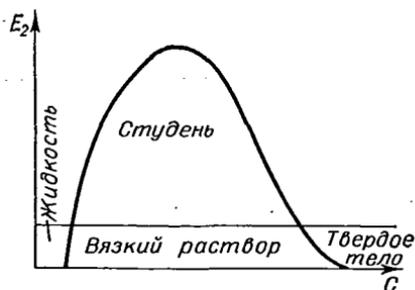


Рис. 5-23. Диаграмма студнеобразного состояния по модулю эластичности.

Полученные результаты доказывают, что отличительной характеристикой студня является именно модуль эластичности, так как твердые тела могут иметь высокую упругость, а жидкости — высокую вязкость. Следовательно, раствор полимера с эластичностью более 10^3H/M^2 — студень.

Раствор высокомолекулярного соединения с более низким значением модуля эластичности может быть жидкостью или твердым телом.

Количественное описание реологических свойств студней

В настоящее время теория растворов высокомолекулярных соединений развита не настолько, чтобы можно было вывести с определенной надежностью уравнения, описывающие реологические свойства студнеобразного состояния. В работах [73, 79] получены эмпирические уравнения, описывающие зависимость

реологических свойств студней от концентрации студнеобразователя. Концентрация выражалась в молях элементарного звена высокомолекулярного соединения в единице объема студня (C_3). При этом исследованы как обратимые студни, т. е. получаемые при растворении высокомолекулярного соединения в растворителе с последующим застудневанием системы, так и студни сшитых полимеров, цепи в которых соединены химическими связями, образованными во время получения студня.

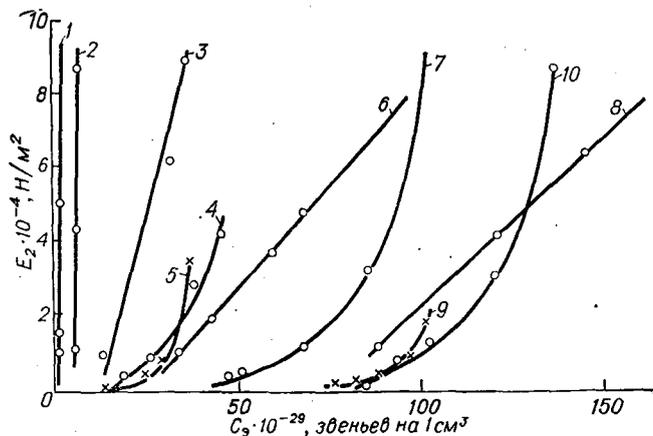


Рис. 5-24. Зависимость модуля эластичности E_2 от C_3 .

Система: 1 — агар-агар—вода; 2 — ацетицеллюлоза—бензиловый спирт; 3 — желатина—вода; 4 — пуллулан—вода; 5 — Na-карбоксиметилцеллюлоза—вода; 6 — метилцеллюлоза—вода; 7 — пектин—вода; 8 — поливинилхлорид—дихлорэтан; 9 — коллоксиллин—ацетон; 10 — альгиновая кислота—вода.

Обратимые студни. Существует мнение [72, 80, 81], что высокомолекулярные соединения при образовании студней дают сетчатую структуру. Тогда логично предположить зависимость E_1 , E_2 и η от C_3 . На рис. 5-24 в качестве примера приведена зависимость модуля эластичности от количества элементарных звеньев в единице объема студня, из которой получено уравнение:

$$E_2 = a + bC_3 \quad (5-2)$$

Аналогичные зависимости наблюдаются для вязкости и модуля упругости.

Эта же зависимость для псевдостудней выражается линейным уравнением в полулогарифмических координатах:

$$\lg E_2 = a + bC_3 \quad \text{или} \quad E_2 = Ae^{\pm bC_3} \quad (5-3)$$

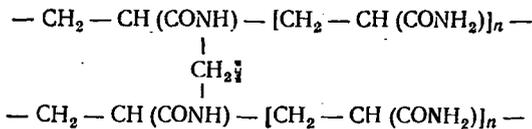
Как видно из рис. 5-25, зависимость вязкости от температуры описывается уравнением типа Аррениуса

$$\eta = Ze^{\frac{\Delta H}{RT}} \quad (5-4)$$

где ΔH_η — энергия активации вязкости.

Замечено, что студни с высокой энергией активации сразу переходят в раствор, минуя стадию псевдостудней.

Студни сшитых полимеров. В работе [79] исследовались реологические свойства сшитых и несшитых студней полиакриламида. Шивание осуществляли метиленовыми мостиками, которые получались при сополимеризации акриламида с метиленбис(акриламидом). Структура полимера в студне описывается формулой:



Результаты исследования представлены в табл. 5-17, из данных которой видно, что реологические свойства сшитого студня

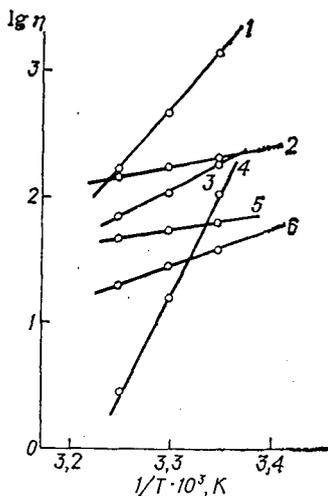
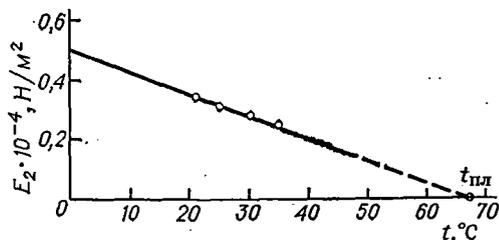


Рис. 5-25. Зависимость вязкости η от температуры.

Система: 1 — Na-карбоксиметилцеллюлоза—вода; 2 — полиакрилонитрил—диметилформадид; 3 — пуллулан—вода; 4 — пектин—вода; 5 — альгиновая кислота—вода; 6 — коллоксилин—ацетон.

Рис. 5-26. Зависимость модуля эластичности E_2 студня несшитого полиакриламида от температуры.



полиакриламида не зависят от температуры в отличие от обратимых студней. Такое различие свойств студней объясняется разным характером контактов. В сшитом полимере — это химические связи, которые разрываются лишь при больших энергетических воздействиях. В обратимом студне — это вандерваальсовы силы и водородные связи, энергия которых невелика. Полученные данные показывают, что реологические свойства студней полимеров в большей степени зависят от природы контактов, чем от гибкости цепей. Это положение подтверждается приведенными ниже данными.

Рис. 5-26 иллюстрирует зависимость модуля эластичности студня несшитого полиакриламида от температуры. При увеличении температуры значение E_2 уменьшается до полного превращения студня в раствор при температуре плавления. На природу студнеобразования проливает свет зависимость реологических

ТАБЛИЦА 5-17. Зависимость реологических свойств студней сшитых и несшитых полимеров от температуры

Студень	$E_2 \cdot 10^{-4}, \text{Н/м}^2$			$E_1 \cdot 10^{-4}, \text{Н/м}^2$			$\eta \cdot 10^{-2}, \text{Па} \cdot \text{с}$		
	25 °С	30 °С	35 °С	25 °С	30 °С	35 °С	25 °С	30 °С	35 °С
Несшитый акрил-амид [без добавки метиленбис(акриламида)]	0,31	0,26	0,24	0,12	0,07	0,05	12,1	8,0	5,4
Ацетицеллюлоза (5%-ная) в бензиловом спирте	38,85	12,40	4,13	1,28	0,69	0,29	470	170	63
Сшитый акрил-амид	103,83	104,00	103,62	6,41	6,41	6,42	1129	1125	1135

свойств студней от числа контактов [концентрации метиленбис(акриламида) $C_{э_{бис}}$] и длины участков полиакриламида (концентрации акриламида $C_{э_a}$) между контактами. Из рис. 5-27 видно, что

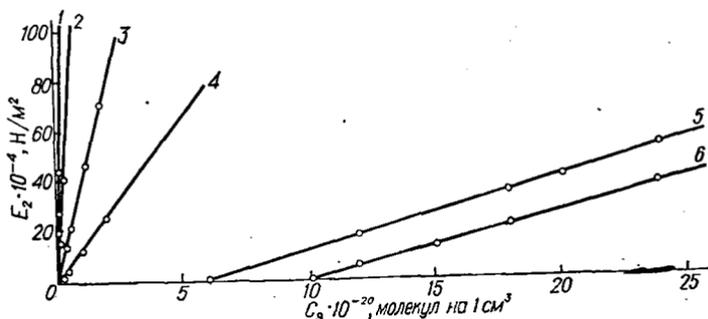


Рис. 5-27. Зависимость модуля эластичности E_2 от концентрации метиленбис(акриламида) $C_{э_{бис}}$ (1—4) и акриламида $C_{э_a}$ (5 и 6). $C_{э_{бис}} \cdot 10^{20}$, молекула на 1 см^3 ; 1 — 24; 2 — 12; 3 — 8,5; 4 — 6. $C_{э_a} \cdot 10^{20}$, молекула на 1 см^3 ; 5 — 0,4; 6 — 0,1.

прямые 1—4 отражают зависимость модуля эластичности от концентрации метиленбис(акриламида) при постоянной концентрации акриламида, а прямые 5 и 6 — зависимость модуля эластичности от концентрации акриламида при постоянной концентрации метиленбис(акриламида). Прямые 5 и 6 имеют меньший угол наклона, чем прямые 1—4, что доказывает большее влияние числа контактов на реологические свойства студней, чем гибкости цепей.

В соответствии с данными рис. 5-27 зависимость модуля эластичности от концентрации метиленбис(акриламида) может быть выражена следующим уравнением:

$$E_2 = a + bC_{э_{бис}} \quad (5-5)$$

Угол наклона b зависит от концентрации акриламида. Построив зависимость b от $C_{э_а}$, получаем прямую, описывающуюся уравнением:

$$b = d + FC_{э_а} \quad (5-6)$$

При сопоставлении уравнений (5-5) и (5-6) имеем:

$$E_2 = a + dC_{э_{бис}} + FC_{э_{бис}} C_{э_а} \quad (5-7)$$

Это уравнение описывает все результаты рис. 5-27. Студень получается только при определенном количестве шшивок в полимере.

Структура студней

Наличие сетчатых структур в студнях полимеров, определяющих их основные свойства, в настоящее время признается большинством исследователей [72, 80—83]. Для коллоидной химии это интересно и потому, что защитные оболочки эмульсий, стабилизированных высокомолекулярными ПАВ, имеют именно такую структуру. Мы не будем рассматривать все аспекты, связанные с сетчатой структурой полимеров в растворе, а только некоторые новые данные.

Сетчатая структура полимера в студне скрепляется межмолекулярными связями типа гидрофобных и водородных связей, прочность которых зависит как от свойств полимера, так и от свойств растворителя. Трехмерный каркас полимера придает системе эластические и упругие свойства.

Для изучения свойств студней необходимо знать геометрию их структуры (под геометрией структуры полимера в студне подразумевается средний размер ячеек между цепями полимера, среднее расстояние между цепями и числа контактов). Зная собственный объем элементарных звеньев студня и их концентрацию, можно рассчитать среднее расстояние l между цепями полимера

$$l = V_3^{1/3} - V_{зв}^{1/3}$$

где V_3 — объем студня, приходящийся на одно звено полимера; $V_{зв}$ — собственный объем звена полимера.

Средняя площадь свободного сечения в студне будет равна:

$$S_c = V_3^{2/3} - V_{зв}^{2/3}$$

Однако эти усредненные характеристики будут верны при отсутствии клубков, спиралей и других нарушений сетчатой структуры, а это требует экспериментальной проверки. Видимо, первые данные по изучению структуры студней полимеров с помощью диффузии получены Фридманом [84]. Изучению этого вопроса и обобщению данных предыдущих исследователей посвящена работа [85].

Свойства студней аддитивны по числу звеньев полимера в единице объема. Логично предположить, что цепи полимера будут препятствовать движению молекул диффундирующего вещества через студень ровно настолько, насколько они блокируют поверхность, через которую протекает диффузия. Тогда, учитывая, что $V_{зв}$ — объем, занимаемый звеном полимера, $V_{зв}^{2/3}$ — средняя площадь поперечного сечения звена, $V_3^{2/3}$ — площадь поперечного сечения объема студня, приходящаяся на одно звено, можно получить соотношение коэффициентов молекулярной диффузии в студне D_c и в воде D_v , которое должно быть равно отношению средней площади свободного сечения в студне $V_3^{2/3} - V_{зв}^{2/3}$ к общей площади поперечного сечения, приходящейся на одно элементарное звено:

$$\left(\frac{D_c}{D_v}\right)_{расч} = \frac{V_3^{2/3} - V_{зв}^{2/3}}{V_3^{2/3}} = 1 - \left(\frac{V_{зв}}{V_3}\right)^{2/3} \quad (5-8)$$

где $V_{зв} = M/\rho N$; $V_3 = M/CN$; M — молекулярная масса звена полимера; ρ — плотность полимера (сухого вещества); N — число Авогадро; C — концентрация полимера.

Это соотношение получено исходя из предположения, что диффундирующее вещество не взаимодействует с полимером. Если размер диффундирующей молекулы больше, чем размер ячейки, образованной цепями полимера в студне, то $(D_c/D_v)_{эксп}$ должно быть ниже рассчитанного по соотношению (5-8). Из данных табл. 5-18 видно, что в случае диффузии маленьких молекул или ионов, например Na^+ , Cl^- (размеры которых значительно меньше расстояния между цепями), экспериментальные и расчетные значения D_c/D_v точно совпадают. Это указывает на правильность принятых геометрических представлений.

Несмотря на высокую вязкость студня скорость диффузии в нем несильно отличается от скорости диффузии в воде, что подтверждает диффузию через водные прослойки в студне.

В случае диффузии молекул средних размеров (мочевина, глицерин) расчетные и экспериментальные значения D_c/D_v совпадают при низких концентрациях полимера и различаются при высоких. Более резко это наблюдается в случае больших молекул (малахитовый зеленый), у которых совпадение расчетных и экспериментальных данных происходит только при очень низких концентрациях полимера.

В табл. 5-19 сопоставлены диаметры d диффундирующих молекул со средним расстоянием l между цепями полимера. Из данных таблицы видно, что отклонение наблюдается, когда d сопоставимо с l . Однако совпадение d с l не является полным, так как l отражает среднее расстояние между цепями без учета распределения их по размеру. Диффузия протекает легче по

ТАБЛИЦА 5-18. Расчетные и экспериментальные [84—87] значения D_c/D_b в студнях желатины и агар-агара

Концентрация полимера в студне, % (масс.)	Диффундирующее вещество и температура	$\left(\frac{D_c}{D_b}\right)_{\text{расч}}$	$\left(\frac{D_c}{D_b}\right)_{\text{эксп}}$
Полимер — агар-агар			
1,0	0,1 моль/л Cl^- при 25 °С	0,956	0,968
2,0		0,931	0,940
3,0		0,916	0,920
4,0		0,890	0,898
1,0	0,5 моль/л Na^+ при 25° С	0,956	0,958
2,0		0,931	0,925
3,0		0,916	0,883
4,0		0,890	0,850
0,79	3% раствор мочевины при 5 °С	0,963	0,933
1,50		0,943	0,875
1,64		0,939	0,896
0,75	0,1% водный раствор метиленового фиолетового при 25° С	0,965	0,943
1,0		0,956	0,931
2,0		0,931	0,850
3,0		0,916	0,816
5,0		0,873	0,666
Полимер — желатина			
2,9	6% раствор мочевины при 5 °С	0,930	0,901
4,0		0,913	0,925
5,0		0,899	0,850
3,8	Сахароза при 5° С	0,916	0,806
5,7		0,888	0,718
6,9		0,870	0,571
5,0		0,899	0,833
10,0	0,1% водный раствор метиленового фиолетового при 25 °С	0,839	0,760
15,0		0,785	0,666
20,0		0,745	0,533
30,0		0,681	0,453

крупным порам. Кроме того, при небольшой энергии единичного контакта между цепями полимера диффундирующая молекула раздвигает цепи студнеобразователя. Именно этим объясняется то обстоятельство, что диффузия имеет место, когда среднее расстояние между цепями полимера значительно меньше размера диффундирующей молекулы.

Эти положения подтверждаются данными по диффузии метиленового фиолетового в студнях сшитых полимеров. Результаты экспериментов приведены в табл. 5-20, из данных которой видно, что D_c/D_b экспериментальное и расчетное близки только при низких концентрациях метиленбис(акриламида), служащего связкой цепям акриламида. С увеличением числа связей отклонение все более увеличивается, а диффузия резко замедляется, хотя

ТАБЛИЦА 5-19. Сравнение расчетных и экспериментальных значений D_c/D_B в студнях в области отклонений от уравнения (5-8)

Система	Среднее расстояние между цепями полимера. $l \cdot 10^{10}$, м	Средний размер диффундирующей молекулы, $d \cdot 10^{10}$, м	$\left(\frac{D_c}{D_B}\right)_{\text{расч}}$	$\left(\frac{D_c}{D_B}\right)_{\text{эксп}}$
Мочевина—желатина:				
5% желатины	9,9		0,899	0,850
15% »	5,3	4,2	0,785	0,752
20% »	4,5		0,745	0,609
Малахитовый зеленый—желатина:				
15% желатины	5,4		0,785	0,702
20% »	4,5	16,0	0,745	0,565
30% »	3,3		0,681	0,455
Метиленовый фиолетовый—сшитый полиакриламид:				
10% полиакриламида	5,6		0,785	0,621
14% полиакриламида	4,5	16,0	0,731	0,317
28% полиакриламида	2,5		0,643	0,162

ТАБЛИЦА 5-20. Расчетные и экспериментальные значения D_c/D_B в студнях сшитого полиакриламида при 25° С ($V_{зв} = 0,118 \cdot 10^{-27}$ м³)

Характеристика студня акриламида	Концентрация метиленбис(акриламида), % (масс.)	$\left(\frac{D_c}{D_B}\right)_{\text{расч}}$	$\left(\frac{D_c}{D_B}\right)_{\text{эксп}}$
$C_{эa} = 10,0\%$ (масс.)	0,36		0,756
$V_э = 1,18 \cdot 10^{-27}$ м ³	0,73	0,785	0,621
	2,19		0,405
$C_{эa} = 14,0\%$ (масс.)	0,18		0,702
$V_э = 0,842 \cdot 10^{-27}$ м ³	0,36	0,731	0,513
	1,46		0,189
$C_{эa} = 28,0\%$ (масс.)	0,18		0,540
$V_э = 0,421 \cdot 10^{-27}$ м ³	0,36	0,643	0,385
	1,46		0,110

$(D_c/D_B)_{\text{расч}}$ практически не изменяется. Это подтверждает предположение о механизме диффузии в студнях и о сетчатой структуре самих студней.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кинг Н. Оболочки жировых шариков молока. Пер. с англ./Под ред. Г. С. Инихова. М., Пищепромиздат, 1956. 93 с.
2. Лэнгмюр И., Шефер В. — Усп. хим., 1939, т. 8, № 8, с. 1231—1254.
3. Kuhlman R. A. — Nature, 1965, v. 207, № 5003, p. 1289.

4. *Fukawa K., Asakura T., Daimon H.* — *Kobunshi Kagaku*, 1958, v. 18, p. 596—604.
5. *Кульман Р. А.* — *Коллоидн. ж.*, 1969, т. 31, № 2, с. 305.
6. *Абрамзон А. А., Громов Е. В.* — Там же, с. 163—168.
7. *Громов Е. В., Кремнев Л. Я., Егорова Е. И. и др.* — Там же, 1967, т. 29, № 4, с. 484—488.
8. *Абрамзон А. А., Малахова Е. Е.* — Там же, 1968, т. 30, № 4, с. 475—479.
9. *Lankveld J. M. G.* Dissertation, Wageningen, 1970.
10. *Абрамзон А. А., Громов Е. В.* — *Коллоидн. ж.*, 1969, т. 31, № 6, с. 795—799.
11. *Абрамзон А. А., Громов Е. В., Макагонова Н. Н.* — Там же, 1973, т. 35, № 1, с. 122—125.
12. *Зонтаг Г., Нетцель Ю., Унтербергер Б.* — В кн.: *Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах*. М. Наука, 1972, с. 139—143.
13. *Абрамзон А. А., Громов Е. В., Дерягина Г. М. и др.* — *Коллоидн. ж.*, 1969, т. 31, № 1, с. 3—7.
14. *Трапезников А. А.* — *ЖФХ*, 1945, т. 19, № 1, с. 228—238.
15. *Таубман А. Б.* — Там же, 1952, т. 26, № 3, с. 389—398.
16. *Adam N. K., Harding A.* — *Trans. Faraday Soc.*, 1933, v. 29, № 146—148, p. 837—845.
17. *Basu S., Gurta D.* — *J. Coll. Sci.*, 1952, v. 7, № 1, p. 53—70.
18. *Llopis J., Rebelo D. V.* — *Ibid.*, 1956, v. 11, № 5, p. 543—554.
19. *Zatz J. L.* — *Ibid.*, 1970, v. 33, № 3, p. 465—467.
20. *Crisp D. J.* — *Ibid.*, 1946, v. 1, № 1, p. 49—70.
21. *Crisp D. J.* — *Ibid.*, p. 161—184.
22. *Schick M. J.* — *J. Polymer Sci.*, 1957, v. 25, № 111, p. 465—478.
23. *Ries H. E., Ahlbeck R. A., Gaber J.* — *J. Coll. Sci.*, 1959, v. 14, № 2, p. 354—356.
24. *Zatz J. L., Weiner N. D., Giboldi M.* — *J. Coll. a. Interf. Sci.*, 1970, v. 33, № 1, p. 1—7.
25. *Isetura T., Hotta H., Miwa T.* — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1953, v. 26, № 2, p. 380—385.
26. *Adamson A. W.* *Physical Chemistry of Surfaces*. New York, Interscience Publ., 1960. 642 p.
27. *Harkins W. D., Carman E. F., Ries H.* — *J. Chem. Phys.*, 1935, v. 3, p. 692—698.
28. *Benson G. C., McIntosh.* — *J. Coll. Sci.*, 1948, v. 3, № 4, p. 323—331.
29. *Katchalsky A., Miller I.* — *J. Phys. Chem.*, 1951, v. 55, № 7, p. 1182—1194.
30. *Bull H. B.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, v. 67, № 1, p. 4—12.
31. *Мишук Е., Эйрих Ф.* — В кн.: *Мономолекулярные слои*. М., ИЛ, 1956, с. 28—46.
32. *Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б. и др.* *Коллоидные поверхностно-активные вещества*. Пер. с англ./Под ред. проф. А. Б. Таубмана. М., Мир, 1966. 320 с.
33. *Абрамова Н. В.* — Автореф. канд. дисс. Л., ЛХФИ, 1972.
34. *Cumper C. W. A., Alexander A. E.* — *Trans. Faraday Soc.*, 1950, v. 46, № 327, t. 3, p. 235—253; 1953, v. 49, № 371, t. 11, p. 1360—1369.
35. *Shulman J. H., Cockbain E. G.* — *Ibid.*, 1939, v. 35, № 222, p. 1266—1276.
36. *Rideal E. K., Hughes H. A.* — *Proc. Roy. Soc.*, 1932, v. A137, № 1, p. 62—77.
37. *Mitchell J. S.* — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, v. 33, № 196, p. 1129—1139.
38. *Адам Н. К.* *Физика и химия поверхностей*. М., ОГИЗ, 1947. 552 с.
39. *Singer S. J.* — *J. Chem. Phys.*, 1948, v. 16, № 9, p. 872—876.
40. *Motomura K., Matuure R.* — *J. Coll. Sci.*, 1963, v. 18, № 1, p. 52—59.
41. *Fowkes F. M.* — *J. Phys. Chem.* 1964, v. 68, № 12, p. 3515—3520.
42. *Frisch H. L., Simka R.* — *J. Chem. Phys.*, 1953, v. 21, № 1—2, p. 365—366; 1956, v. 24, № 4, p. 652—655.
43. *Gaines G. L.* *Insoluble Monolayers at Liquid Gas Interfaces*. New York, Interscience Publ., 1966. 386 p.
44. *Ries H. E., Walker D. C.* — *J. Coll. Sci.*, 1961, v. 16, № 4, p. 361—374.
45. *Beredjick N., Ries H. E.* — *J. Polymer Sci.*, 1962, v. 62, № 1, p. 64—73.
46. *Ries H. E., Cook H. D.* — *J. Coll. Sci.*, 1954, v. 9, № 6, p. 535—546.
47. *Takanashi A., Ohwaki S., Kagawa J.* — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1970, v. 43, № 4, p. 1262—1265.

48. *Gaines G. L., Bellamy W. D., Tweet A. G.* — J. Chem. Phys., 1964, v. 41, № 2, p. 538—542.
49. *Gaines G. L., Tweet A. G., Bellamy W. D.* — Ibid., 1965, v. 42, № 6, p. 2193—2199.
50. *Wu S., Huntsberger J. R.* — J. Coll. a. Interf. Sci., 1969, v. 29, № 1, p. 138—147.
51. *Кремнев Л. Я.* — ДАН СССР, 1951, т. 79, № 4, с. 655—657.
52. *Громов Е. В.* — Автореф. канд. дисс. Л., Лен. текстильный ин-т, 1970.
53. *Абрамзон А. А., Мохамед С. М., Гуревич И. Я.* — Коллоидн. ж., 1975, т. 37, № 4, с. 793—797.
54. *Biehn G. F., Ernstberger M. L.* — Ind. Eng. Chem., 1948, v. 40, № 8, p. 1449—1453.
55. *Абрамзон А. А., Абрамова Н. В.* — Коллоидн. ж., 1972, т. 34, № 3, с. 444—446.
56. *Dalton A. S.* — J. Paint. Technol., 1965, v. 37, № 491, p. 1593—1622.
57. Пат. 3516942 (США).
58. Пат. 1202341 (Англия).
59. Пат. 6301084 (ЮАР).
60. Пат. 3421282 (США).
61. Пат. 33699000 (США).
62. *Chang T. M., McIntosh F. C., Mason S. G.* — Canad. J. of Physiol. a. Pharm., 1966, v. 44, № 1, p. 115—128.
63. *Jenness R., Palmer L. S.* — J. Dairy Sci., 1945, v. 28, p. 611—653.
64. *Blackly D. C.* High Polymer Latices. London, McLaren, 1966, 856 p.
65. *Bergman W., Knopp A., Fleischauer K.* — Z. Zellf. 1959 Bd. 49, S. 344—388 1967, Bd. 53, S. 545—568.
66. *Sjostrand F. S., Elfvoin L. G.* — J. urtr. res., 1964, v. 10, № 1, p. 263—292.
67. *Robertson J. D.* — In: Cellular Membranes in Development. New York — London, 1964, p. 1—83.
68. *Worthington C. R.* — Proc. Natl Acad. Sci. U. S., 1971, v. 63, p. 604—610.
69. *Scano A. M.* — Ann. N. Y. Sci., 1972, v. 195, p. 1—519.
70. *Измайлова В. Н., Ребиндер П. А.* Структурообразование в белковых системах. М., Наука, 1974. 262 с.
71. *Abramzon A. A., Khokhlov S. E., Enina N. V.* — J. Coll. a. Interf. Sci., 1977, v. 60, № 3, p. 437—442.
72. *Папков С. П.* Студнеобразное состояние полимеров. М., Химия, 1974. 255 с.
73. *Мохамед Салама Мохамед, Абрамзон А. А., Гуревич И. Я.* — Высокомол. соед., 1978, т. 20, № 3, с. 541—545.
74. *Вейлер С. Я., Ребиндер П. А.* — ДАН СССР, 1945, т. 49, № 5, с. 354—357.
75. *Михайлов Н. В., Ребиндер П. А.* — Коллоидн. ж., 1955, т. 17, № 2, с. 105—109.
76. *Сало Д. П., Овчаренко Ф. Д., Круглицкий Н. Н.* Высокодисперсные минералы в фармации и медицине. Киев, Наукова думка, 1969. 226 с.
77. *Мохамед Салама Мохамед.* — Высокомол. соед., 1975, т. Б 17, № 11, с. 823—825.
78. *Мохамед Салама Мохамед.* — Автореф. канд. дисс. Л., ЛХФИ, 1975.
79. *Мохамед Салама Мохамед, Абрамзон А. А., Гуревич И. Я.* — Коллоидн. ж., 1975, т. 37, № 4, с. 793—796.
80. *Гликман С. А.* — В кн.: Процессы гелеобразования. Саратов, изд. Саратовск. ун-та, 1963, с. 3—10.
81. *Тагер А. А.* Физикохимия полимеров. М., Химия, 1968. 536 с.
82. *Гликман С. А.* Введение в физическую химию высокополимеров, Саратов, изд. Саратовск. ун-та, 1959. 379 с.
83. *Пчелин В. А., Измайлова В. Н., Мерзлов В. П.* — Высокомол. соед., 1968 т. 10, № 5, с. 1929—1934.
84. *Friedman L.* — J. Am. Chem. Soc., 1930, v. 52, № 4, p. 1295—1314.
85. *Мохамед Салама Мохамед, Абрамзон А. А., Гуревич И. Я.* — Высокомол. соед., 1975, т. Б 17, № 9, с. 670—675.
86. *Langdon A. G., Thomas H. S.* — J. Phys. Chem., 1971, v. 75, № 12, p. 1821—1826.
87. *Nixon J. R., Georgakopoulos P. P., Carless J. E.* — J. Pharm. Pharmacol., 1967, v. 19, p. 246—252.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализировав типичные процессы, обусловленные применением ПАВ, можно их классифицировать во взаимосвязи со строением молекулы и критериями оценки.

Применение ПАВ основывается на их адсорбционной способности и поверхностной активности. Однако адсорбция предопределяет ряд действий ПАВ, классифицируемых [1, 2] как элементарные акты, из которых складываются процессы. Эти действия: 1. Диспергирование гетерогенных систем; 2. Образование защитных и гидрофобизирующих пленок; 3. Стабилизация дисперсных систем. В соответствии с этим ПАВ по действию могут быть разделены на диспергаторы, пленкообразователи и стабилизаторы. Каждому акту могут быть даны физико-химические критерии оценки [2, 3].

Диспергирующее действие основано на том, что с понижением поверхностного натяжения облегчается диспергируемость гетерогенных систем, и его оценкой должна являться способность ПАВ понижать поверхностное натяжение $\Delta\sigma$. Наиболее эффективным ПАВ будет то, которое сильнее понижает поверхностное натяжение при более низкой концентрации. При определенной концентрации наступает предел растворимости ПАВ C_p (в случае коллоидных ПАВ — это ККМ) и поверхностное натяжение более не понижается. Следовательно, мерой эффективности будет $\Delta\sigma/C_p$. В системе жидкость—твердое тело такой характеристикой является изменение косинуса угла смачивания $\Delta \cos \theta/C_p$ с внесением определенной концентрации ПАВ.

Защитное действие ПАВ основано на образовании слоя, инертного по отношению к разным воздействиям. Оно должно оцениваться по прочности удержания монослоя на поверхности раздела фаз и по изменению гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности. Первое свойство характеризуется значением работы адсорбции, второе — косинусом угла смачивания или изменением поверхностного натяжения, необходимым для придания достаточных изолирующих или защитных свойств при определенной концентрации ПАВ на поверхности раздела фаз (Γ), т. е. $\Delta \cos \theta/\Delta\Gamma$ или $\Delta\sigma/\Delta\Gamma$.

Стабилизирующее действие ПАВ должно быть оценено по тому, насколько устойчива дисперсная система, стабилизированная данным ПАВ, по максимальному числу стабилизированных частиц и условиям стабилизации. Показателями этих свойств, как показано выше, являются: коэффициент устойчивости, или время «жизни» гетерогенной системы; поверхность, которую может стабилизировать ПАВ данной концентрации (S_{∞}); концентрационные пределы, в которых ПАВ является стабилизатором (C_e).

В отношении взаимосвязи со структурой ПАВ процесс диспергирования до настоящего времени мало изучен. Эффект понижения поверхностного натяжения достигается как коллоидными, так и неколлоидными ПАВ, имеющими достаточно высокую поверхностную активность. Отличаются ПАВ-диспергаторы лишь целью применения.

Действие ПАВ в качестве пленкообразователя связано со строением молекулы ПАВ. Так, пленки ПАВ на жидких поверхностях (вода) образуют, как правило, длинноцепочечные неколлоидные ПАВ (высшие спирты, кислоты, амины, эфиры и т. д.) с числом атомов углерода в цепи более 12. На твердых поверхностях применяют и короткоцепочечные ПАВ, но с полярной группой, сильно взаимодействующей с веществом твердой фазы, чтобы создать защитную пленку. На твердых поверхностях защитные пленки часто образуют и коллоидные ПАВ, которые дают пленку при высыхании растворителя или вследствие химического взаимодействия с твердой фазой.

Если ПАВ выступает в качестве стабилизаторов дисперсий в воде применяют коллоидные ПАВ с 10—18 атомами углерода в цепи. Максимум стабилизирующих свойств наблюдается у ПАВ с 14—16 атомами углерода (так называемый максимум Донана, см. стр. 185). Для стабилизации дисперсий в органических жидкостях максимум пока не установлен; известны случаи стабилизации поверхностно-активными веществами с 30 атомами углерода в цепи. Все стабилизаторы характеризуются наличием определенной сбалансированности энергий взаимодействия с обеими граничащими фазами: работа адсорбции из каждой фазы должна быть не менее 7—8 RT .

Рассмотрев то общее, что есть в структуре ПАВ внутри классов, проанализируем различия свойств ПАВ в процессах, обусловленных их применением. В приведенной ниже таблице представлены основные процессы, которые определяются применением ПАВ, и элементарные акты. В некоторых процессах ПАВ выступают сразу в двух или трех функциях, однако доминантно определяются одним актом. Например, при эмульгировании структура молекулы определяется стабилизирующими свойствами, а диспергирующие как бы являются вторичными. В ряде процессов применяют несколько ПАВ, каждое для определенных целей. Так, в некоторых флотационных процессах «собиратели» гидрофобизуют поверхность, а пенообразователи стабилизируют пену.

Свойства ПАВ, применяемых в различных процессах

Процесс	Элементарные акты			Физико-химические критерии	Класс ПАВ
	диспергирующее действие	пленкообразование	стабилизирующее действие		
Эмульгирование: а) прямые эмульсии б) обратные эмульсии	+	-	+	$K_{уст}, S_{\infty}, C_e, \frac{\Delta\sigma}{C_p}, K_p,$ геометрия молекулы	Стабилизатор
Пенообразование: а) устойчивые пены б) неустойчивые пены	+	-	+	$K_{уст}, S_{\infty}, C_e, \frac{\Delta\sigma}{C_p}$	а) Стабилизатор б) Диспергатор
Солюбилизация	+	-	+	$K_{уст}, ККМ,$ растворимость	Стабилизатор
Деземальгирование и пеногашение	-	-	+	$K_{уст}, C_e, S_{\infty}$	Пленкообразователь и стабилизатор
Моющее действие	+	+	+	$\frac{\Delta \cos \theta}{\Delta \Gamma}, K_{уст}, S_{\infty}, C_e, W, \frac{\Delta \sigma}{C_p}$	Стабилизатор
Нефтеотдача	+	+	+	То же	»
Флотация а) собиратели б) пенообразователи	+	+	+	»	а) Стабилизатор и пленкообразователь б) Диспергатор
Смачивание	-	+	-	$\frac{\Delta \cos \theta}{\Gamma}; W$	Пленкообразователь
Гидрофобизация	-	+	-	То же	То же

Группа	Условия к ПАВ			Примеры
	энергетические	форма молекулы	число атомов С в цепи	
I	$W_{в/о} \geq 7-8RT$ а) $K_p^{в/о} > 1$ б) $K_p^{в/о} < 1$	Клин а) $d_r > d_x$ б) $d_r < d_x$	а) $C_{10}-C_{18}$ б) $C_{10}-C_{30}$	Мыла, сульфаты и сульфонаты алканов, оксиэтильные и оксипропильные производные, сложные эфиры высших спиртов и т. д.
I	а) $W_v \geq 7-8RT$ б) $W_v \geq 4-5RT$	а) Цилиндр или клин $d_r \geq d_x$ б) Форма не имеет значения	а) $C_{10}-C_{18}$ б) Более C_5-C_8 $C_{10}-C_{18}$	а) То же, что эмульгаторы I рода и соли первичных аминов, вторичные производные и изо-строения и т. д. б) Кислоты, спирты и т. д.
I	$K_p^{в/о} \gg 1$, хорошо растворимо в воде	$[d_r] > d_x$ клин	$C_{10}-C_{18}$	Олеаты, лаурилсульфаты, ОП-20, стеарокс-400 и т. д.
I	$W \geq 4RT$	Оптимальная форма—обратная эмульгатору	Более C_5	Спирты, кислоты, оксиэтильные производные и т. д.
II	$W_{в/о} \geq 7-8RT$	Эмульгаторы I рода и пенообразователи типа «а»	$C_{10}-C_{18}$	Мыла, алкилсульфаты, сульфонаты, оксиэтильные производные и т. д.
II	Условия не установлены			ОП-10, нефтяные сульфаты и т. д.
III	а) $W_v \geq 3-4RT$ б) Условия те же, что и у неустойчивых пен	а) Форма не имеет значения	а) C_1-C_{20}	Соли аминов, ксантогенаты, фосфаты и тиофосфаты, мыла и т. д.
IV	$W_v \geq 3-4RT$	d_x —большое	C_8-C_{30}	Некаль, алкамон, лецитин, диалкилсукцинатосульфаты и т. д.
IV	$W \gg 8RT$, нерастворимо в воде	Форма не имеет значения	Более C_1	Нерастворимые соли карбоновых кислот, нитрил стеариновой кислоты, катамин АБ, силиконы и т. д.

Процесс	Элементарные акты			Физико-химические критерии	Класс ПАВ
	диспергирующее действие	пленкообразование	стабилизирующее действие		
Антифрикционное действие	-	+	-	$\frac{\Delta \cos \theta}{\Delta \Gamma}$, W , μ	Пленкообразователь
Антистатическое действие	-	+	-	$\frac{\Delta \cos \theta}{\Delta \Gamma}$, W , поверхность проводимости	То же
Ингибирование коррозии	-	+	-	$\frac{\Delta \cos \theta}{\Delta}$, W	»
Замедление испарения	-	+	-	$\frac{\Delta \sigma}{\Delta \Gamma}$, $\Delta D_{\text{ПАВ}}$	»
Регулирование роста кристаллов	-	+	-	$\frac{\Delta \cos \theta}{\Delta \Gamma}$, $\Delta D_{\text{ПАВ}}$	»
Сборка нефти	-	+	-	$\frac{\Delta \sigma}{\Delta \Gamma}$, π_p	»
Гашение волн и турбулентности	-	+	-	$\frac{\Delta \sigma}{\Delta \Gamma}$, $\frac{\Delta \lambda}{\Delta \Gamma}$, $\frac{\Delta A}{\Delta \Gamma}$	»
Понижение прочности	+	-	-	$\frac{\Delta \sigma}{C_p}$, $\frac{\Delta \cos \theta}{C_p}$	Диспергатор
Получение аэрозолей	+	-	-	$\frac{\Delta \sigma}{C_p}$	»

С учетом элементарных актов даны физико-химические критерии оценки процесса. Указаны классы ПАВ, внутри которых выделены близкие по механизму группы процессов (отметим, что процессы одной группы не идентичны, они просто родственны). Поскольку все свойства вещества зависят от массы молекулы, ее структуры и энергии молекулярного взаимодействия (межмолекулярного и внутримолекулярного), в таблице приведены энергетические (работа адсорбции, растворимость, коэффициент распределения, давление растекания и т. д.), геометрические (форма молекулы, диаметр полярной d_p и неполярной d_x групп) и массовые (число атомов углерода в неполярной группе) характеристики ПАВ.

Группа	Условия к ПАВ			Примеры
	энергетические	форма молекулы	число атомов С в цепи	
IV	Условия не установлены		Более C ₆	Карбоновые кислоты, меркаптаны, галогеналканы и т. д.
V	$W \geq 8RT$	Форма не имеет значения	Более C ₁	Триамон, алкамон, оксифос, эмульсионный воск и т. д.
V	$W \geq 7-8RT$	Цилиндр	C ₁₀ -C ₃₀	Высшие амины, спирты, оксифос и т. д.
VI	Твердые, низкоплавкие, нерастворимые в воде ПАВ	$d_x \geq d_r$ Цилиндр	C ₁₅ -C ₁₈	Цетиловый спирт, цетиловый спирт+высокомолекулярный ПАВ
VI	Условия не установлены			Алифатические кислоты, спирты и т. д.
VII	$\pi_p = 30-50$ мДж/м ² , жидкие, нерастворимые в воде ПАВ	$d_r \geq d_x$	Более C ₁₂	Спен-80, олеиновая кислота, моноолеат пентаэритрита и т. д.
VII	Условия не установлены		Более C ₁₀	Жидкие эфиры, спирты, кислоты и т. д.
VIII	Условия не установлены			
VIII	»	»	»	

Рассмотрим конкретные процессы, причем начнем с процессов, в которых ПАВ выступает как стабилизатор, а диспергирующие функции его являются побочными. К первой группе относятся процессы эмульгирования, пенообразования, солюбилизации и разрушения эмульсий и пен. Все они близки между собой, так как пены отличаются от прямых эмульсий тем, что органическая фаза заменена на газовую, а солюбилизированная система отличается от эмульсии дисперсностью. Образование и разрушение эмульсий и пен — обратные процессы. Несмотря на это, требования к ПАВ в этих процессах не совсем идентичные. Так, на устойчивость и тип эмульсии большое влияние оказывают коэффициенты распределения (поскольку ПАВ растворяется

в обеих фазах, из которых и адсорбируется) и форма молекулы ПАВ (капли эмульсии имеют микронные размеры, адсорбционный слой насыщен). Молекула ПАВ должна иметь определенное отношение диаметра полярной и неполярной групп, а «клин» должен быть обращен в сторону непрерывной фазы.

В пенах форма молекулы не столь важна, так как пузырьки на несколько порядков больше капелек эмульсии, пленочки почти плоские и время жизни значительно меньше. В газовой фазе пены ПАВ практически не присутствует, поэтому и коэффициент распределения не играет особой роли. ПАВ-солубилизатор должен очень хорошо растворяться, в случае солубилизации в воде $d_r > d_x$. Процесс солубилизации слабо исследован и требует дальнейшего изучения в направлении связи структура ПАВ—свойство.

Разрушение эмульсий и пен основано на разрушении ПАВ-дестабилизатором адсорбционного слоя, поэтому форма дестабилизатора должна быть обратной стабилизатору, однако это требование не обязательно, так как и слабо поверхностно-активные вещества вытесняют с поверхности ПАВ-стабилизаторы в соответствии с законами адсорбции (см. стр. 132) и тем самым разрушают дисперсную систему. Поэтому энергетические показатели ПАВ-дестабилизатора менее жесткие, чем стабилизатора.

Ко второй группе относятся два процесса: моющее действие и нефтеотдача. В качестве моющих агентов можно применять эмульгаторы первого рода, однако требования к моющим агентам менее жесткие, чем к эмульгаторам. Форма «клины» для них, видимо, не обязательна, так как некоторые моющие средства основаны на вторичных алкилсульфатах и мылах, которые образуют лишь малоустойчивую эмульсию. В процессе мойки, вероятно, не очень важно образование весьма стабильных эмульсий из жидких загрязнений, да и концентрации в воде последних низкие.

Процесс нефтеотдачи есть вытеснение (отмывка) нефти из пористых нефтеносных пород. Существенное отличие от моющего действия заключается в отсутствие интенсивного перемешивания в пласте, что ужесточает требования к ПАВ. Исследован этот процесс недостаточно, чтобы сделать достоверные выводы о необходимых свойствах и структуре ПАВ.

В обоих этих процессах ПАВ выступает как диспергатор, пленкообразователь и стабилизатор, поэтому оцениваться они должны критериями всех трех элементарных актов.

Процесс флотации (третья группа) имеет две разновидности: пенную и эмульсионную. В этом процессе ПАВ выступает как собиратель (гидрофобизатор твердой поверхности) и пенообразователь нестабильной пены. Это один из сложных процессов, в котором участвуют все три элементарных акта и для оценки необходимы соответствующие им критерии.

Девять следующих процессов определяются пленкообразованием ПАВ на поверхностях жидкостей и твердых тел.

Гидрофобизация и смачивание — два обратных процесса. Нанесение на гидрофильную поверхность пленки, обращенной гидрофобными радикалами в воздух, способствует водоотталкивающим свойствам поверхности. Создание гидрофильной пленки на гидрофобной поверхности и понижение поверхностного натяжения воды помогают растеканию воды по этой поверхности.

Антифрикционное действие ПАВ обуславливается созданием на гидрофильных поверхностях гидрофобных пленок, препятствующих соприкосновению высокоэнергетических поверхностей. Высокая адгезия полярной группы к трущимся поверхностям и низкая когезия защитных слоев друг к другу делают ПАВ оптимальными граничными смазками.

В процессе смачивания высокое значение работы адсорбции не столь существенно, достаточно непрочного образования адсорбционного слоя. При гидрофобизации и антифрикции необходима высокая адгезия монослоя к поверхности. Хорошими смачивателями являются ПАВ с алифатическим радикалом, имеющим большой диаметр; в процессах гидрофобизации и антифрикции форма молекулы не имеет большого значения. Во всех трех процессах четвертой группы физико-химические критерии оценки одинаковы. Из нефизико-химических критериев в процессе трения важнейшим является коэффициент трения, а в смачивании — скорость растекания.

К пятой группе относятся два процесса, связанные с электрическими явлениями. Ингибирование коррозии происходит благодаря созданию пленки, предотвращающей доступ воды и кислорода к поверхности металла. Кроме того, полярная группа ПАВ взаимодействует с поверхностным слоем металла и создается инертный к окислению слой. Антистатическое действие ПАВ обуславливается образованием на поверхности электропроводных пленок. Пленки ингибиторов коррозии и антистатов должны достаточно прочно удерживаться на поверхности раздела фаз. Форма молекулы не имеет существенного значения при антистатическом действии и должна быть цилиндрической при ингибировании коррозии, так как при этой форме молекулы лучше проявляют изолирующие свойства.

Два процесса, в которых пленка ПАВ замедляет диффузию, — регулирование роста кристаллов и замедление испарения — включены в шестую группу. В таких процессах особенно подходящей будет цилиндрическая форма молекулы ПАВ, что подтверждается данными по замедлению испарения воды. Данные по взаимосвязи между структурой ПАВ и регулированием роста кристаллов отсутствуют.

Замедляют испарение твердые пленки ПАВ, в предельных слоях которых весьма высокое значение $\Delta\sigma/\Delta\Gamma$. Критерием регулирования роста кристаллов является $\Delta \cos \theta/\Delta\Gamma$. Для обоих процессов критерием является изменение скорости диффузии ПАВ-ом ($\Delta D_{\text{ПАВ}}$).

Седьмую группу составляют два процесса — гашение волн и сборка нефти, которые обусловлены способностью ПАВ растекаться по поверхности воды. Однако первый процесс исследован слабо в отношении связи структуры молекулы и действия, известно только, что растворимые ПАВ «работают» хуже, чем нерастворимые монослои. В качестве собирателей нефти применяются вещества, обладающие большим давлением растекания по поверхности воды. К ним относятся вещества с $d_r > d_x$, например спен-80, моноолеатпентаэритрита и т. д. Для обоих процессов критерием является $\Delta\sigma/\Delta\Gamma$, сборку нефти характеризует давление растекания π_r , а гашение волн — изменение амплитуды $\Delta A/\Delta\Gamma$ и длины волны $\Delta\lambda/\Delta\Gamma$ при внесении ПАВ.

Процессы понижения прочности и получения аэрозолей основаны на диспергирующем действии ПАВ. Механизм этих процессов как функция структуры молекулы исследован слабо и в одну группу (восьмую) они отнесены условно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поверхностно-активные вещества. Справочник./Под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого. Л., Химия, 1979. 376 с.
2. Абрамзон А. А., Гаевой Г. М. — ЖПХ, 1976, т. 49, № 8, с. 1746—1751.
3. Абрамзон А. А. — Там же, 1980, т. 53, № 5, с. 1033—1040.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адгезия** 62, 215 сл.
 правило см. Правило адгезии
 работа см. Работа адгезии
- Аддитивные свойства** 8, 12—14
- Адсорбция** 114 сл.
 в присутствии солей 131, 253
 необратимая 240, 241, 261
 работа см. Работа адсорбции
 совместная двух ПАВ, методы определения 132
- Анионоактивные ПАВ** 7
- Антибактерициды** 149
- Антистатическое действие** 147, 294, 297
- Антистаты** 148, 297
- Антифрикционное действие** 147, 230—236, 294, 297
- Аэрозоли** 148, 149, 294, 298
- Биомембраны** -149
- Вандерваальсовы силы** 8, 61—75
- Взаимосмешиваемость фаз, характеристики** 83 сл.
- Водородная связь** 67, 92
- Время жизни**
 капель эмульсии 165, 174, 176, 177, 181, 182, 184, 263
 пены 199, 200, 202
 пузырьков пены 199, 202
- Время полураспада** см. Время жизни кап-пель эмульсии
- Гашение волн и турбулентностей** 147, 238, 294, 298
- Гидрофобизаторы** 148, 149
- Гидрофобизация** 147, 292, 297
- Давление**
 осмотическое см. Осмотическое давлени-е
 поверхностное см. Поверхностное давлени-е
 внешнее 102, 103, 107
 внутреннее 102—106
 растекания 105, 106, 141, 294, 295
- Деэмульгаторы** 188—190
- Деэмульгирование** 147, 292
- Диполь-дипольное взаимодействие** 67
- Дипольный момент** 12, 63—66, 68
- Диспергаторы** 147—149, 290 сл.
- Диспергирование** 147, 290 сл.
- Дисперсионные силы** Лондона 8, 61—75
- Диэлектрическая проницаемость** 9, 77 сл.
- Единица течения** 47, 48
- Закон**
 Амонтона 231—233
 Амонтона—Кулона 231, 233, 234
 Рауля 10
- Замедление испарения, механизмы** 147, 236—238, 294, 297
- Замедлители испарения** 236, 237
- Защитные оболочки**
 жировых шариков молока 240, 257, 271—275
 искусственные 240, 274
 каучукового млечного сока 273
 модели см. Модели защитных оболочек
 природные 239, 257
- Изобары поверхностного натяжения** 89, 90
- Изотермы поверхностного давления** 98—102, 106, 108, 111, 112, 126, 127, 236, 255, 256, 260
- Изотермы поверхностного натяжения в координатах**
 $\sigma - C$ 118, 121, 128, 131, 132, 243, 251
 $\sigma - \ln C$ 121, 128, 206, 207, 240, 252
 $\sigma - \Gamma$ 10, 136
 $\Delta\sigma - \Gamma/\Gamma_m$ 126, 134
- Ингибирование коррозии** 147, 294, 297
- Ингибиторы коррозии** 148
- Индукционные силы** Дебая 8, 63
- Катионоактивные ПАВ** 7
- Классификация**
 процессов, обусловленных применением ПАВ 290—298
 свойств веществ 7—14
- Коагуляция** 152
- Коалесценция** 152, 155
 механизм 156
 условия предотвращения 156—161
- Когезия** 215 сл.
- Коллигативные свойства** 8—12
- Коллоидные ПАВ** 28—36, 147, 150, 205, 291
- Константа скорости коалесценции**
 пен 203
 эмульсий 162—164, 184, 187
- Конститутивные свойства** 8, 12
- Коэффициент(ы)**
 активности 24—28, 37—40
 переноса 46, 47
 правила Траубе 124, 125, 127

- Коэффициент(ы)
распределения 37—46, 55, 62, 144, 191
температурный см. Температурный
коэффициент
трения 231—235, 294
- Краевой угол смачивания 215, 216, 225—
230
- Критическая концентрация мицеллообра-
зования 28, 29, 31, 35, 120, 121, 128
- Максимум Донана 163, 185, 186, 192, 291
- Межмолекулярное взаимодействие 86
в жидкостях благородных газов 71, 72
зависимость от межмолекулярного рас-
стояния 70—75
основные закономерности 61—75
шкала 51—61
экспериментальные характеристики 9
- Межмолекулярное расстояние 70, 71, 73,
75
- Микрокапсулирование
механизм 267, 268
примеры 269—271
- Мицеллообразование 28—36
- Мицеллы 28—36
модели структур см. Модели структуры
мицелл
формы 33
- Модель(и)
защитных оболочек 272, 273
слоя, определяющего поверхностное
натяжение 86, 87, 93, 94, 104
структуры мицелл 33, 34, 36
Стьюарта—Бриглеба 13, 14, 57, 59
- Мольный объем жидкости
зависимость от температуры 13, 14
уравнение 13
- Монослой
Лэнгмюра—Блоджет 229, 232, 233
ПАВ см. Пленки ПАВ
Моющее действие 147, 292, 296
Моющие агенты 7, 147—149
- Неионогенные ПАВ 7
Неколлоидные ПАВ 147, 150, 205, 291
Нефтеотдача 147, 292, 296
- Образование нестабильной пены 147, 296
Обращение фаз, механизм 172, 173, 176—
179, 189
- Ориентационные силы Кеэзома 8, 63
Осмотическое давление 9
- Пена(ы) 151, 198 сл.
показатель количества 204
стекание 204
твердые 198, 199
факторы устойчивости 204
- Пеногасители 149
Пеногашение 147, 292
Пенообразование 147, 292, 295
критерии оценки 199, 200
механизмы 200—202
- Пенообразователи 7, 147—149, 205, 291,
292
- Пенообразующая способность ПАВ 198 сл.
влияние электролитов 205—209
методы оценки 199, 200
- Пленки (монослой) ПАВ
агрегатное состояние 95—98, 113
белков 255
жидкие 97—99, 104, 106, 141
изотермы 98—103, 106, 108, 259, 260
классификация по характеру изотерм
95, 96, 98, 113, 114
нерастворимые 95 сл., 253, 254, 256
смешанные
твердые
- Пленки (монослой) ПАВ
влияние подложки 104, 111—113
влияние строения молекул 110
особенности изотерм 107—110
уравнения состояния 95, 113, 114
- Пленкообразование 292, 294
Пленкообразователи 147—149, 215 сл.,
290 сл.
- Поверхностная активность 123, 139—141,
241, 250—253
- Поверхностное давление 10, 95 сл.
- Поверхностное натяжение
изобары см. Изобары поверхностного
натяжения
изотермы см. Изотермы поверхност-
ного натяжения
механизм понижения 84, 133—137
неравновесных систем 142—144
определяющие факторы 77 сл.
температурный коэффициент см. Тем-
пературный коэффициент поверх-
ностного натяжения
толщина поверхностного слоя см. Тол-
щина слоя, определяющего поверх-
ностное натяжение
- Полярные силы 8, 63, 75
Понижение прочности 147, 294, 298
Посадочная площадка молекулы 13, 14
- Правило
адгезии 62, 63, 220, 224
Антонова 43, 92, 93, 221, 224, 225
Банкрофта 172, 173, 267
Траубе 123—128, 136
уравнивания поляностей фаз Ребин-
дера 77, 115, 137
фаз Гиббса 30, 114
- Работа
адгезии 63, 216—225
адсорбции 116, 117, 123, 128—132, 140,
142, 156, 158—160, 184, 185, 192,
241
когезии 215—218
- Разделяющая поверхность между фазами
92—95
- Регулирование роста кристаллов 147, 294,
297
- Регуляторы роста кристаллов 149
- Самоэмульгирование 178, 193
методом in situ 198
при массопереносе, механизмы обра-
зования 194—198
- Сборка нефти 147, 294, 298
- Свободный объем в жидкости 71, 73—75
- Седиментация
влияние ПАВ на процесс 152—154
уравнения 154
- Силовое поле молекул 57 сл.
- Смазочные материалы (смазки) 148, 151,
230, 231, 235
- Смачивание 147, 215 сл., 292, 297
- Смачиватели 7, 148, 149
- Собиратели 291, 292, 296, 298
- Солубилизаторы 7, 149, 296
- Сольubilизация 28, 147, 292, 295, 296
- Стабилизаторы 147—149, 290 сл. см. также
Эмульгаторы
- Стабилизация 147, 290
пен, механизмы 200—202
эмульсий
в присутствии добавок к ПАВ 159
выбор ПАВ 190
высокомолекулярными ПАВ
261—267
метод расчета 191—193
механизмы 167—169, 193
смесями ПАВ 169

- Студни 265, 276 сл.
 геометрия структуры 284—287
 истинные 276—279
 обратимые 281
 псевдостудни 276—279, 281, 282
 реологические показатели 277—283
 сшитых полимеров 282, 283
- Температурный коэффициент
 межфазного натяжения 89
 поверхностного натяжения 85, 89—92,
 137—139
- Теория
 ГЛБ (гидрофильно-липофильного ба-
 ланса) 172, 173
 ДЛФО (Дерягина—Ландау—Фервея—
 Овербека) 152, 155
 ориентированных молекулярных
 «клиньев» 172
 сольватных слоев 172
- Термодинамические функции стандартные
 испарения 15—23
 мицеллообразования 34—36
 распределения 37, 38, 40—42
 растворения 23—28
- Толщина
 межфазного слоя 93, 94, 129
 прослойки между каплями эмульсии
 157
 слоя высокомолекулярных ПАВ 257
 слоя, определяющего поверхностное
 натяжение 81, 82, 86, 93, 103, 104,
 129
 черных пленок 157, 158, 250
- Точка
 Крафта 29—33
 мутности 249
- Ультразвуковой метод определения
 пен 211
 суспензий, эмульсий 209, 210
- Уравнение(я)
 адсорбции 114 сл.
 ван-Лаара 28
 Гиббса 114, 119, 120—123, 132, 135,
 137, 143, 225
 Клапейрона—Клаузиуса 15
 Лэнгмюра 10, 115, 138, 159, 171
 Маргулиса 28
 состояния пленок 113, 114
- Уравнение(я)
 Фрумкина 115, 136—138
 Шнишковского 115
 Юнга 215
- Устойчивость эмульсий
 в зависимости от
 реологии 165—167
 способа хранения 180—184
 условий получения 180, 185
- виды 152
 неводных 187, 188
 стабилизированных высокомолекуляр-
 ными ПАВ 261—265
- Флокуляция см. Коагуляция
 Флотация 147, 292, 296
 Флотоагенты 148
 Функция поверхностной активности Ребин-
 дера 139, 140
- Химический потенциал 23, 37—39
- Шкала межмолекулярных связей 34, 51—61
- Эмульгатор(ы)
 выбор ПАВ 190
 высокомолекулярные 260—266
 метод расчета 191, 192
 совмещенный 271
 твердые 185, 269
- Эмульгирование 291, 292, 295
 Эмульгирующая способность
 в присутствии солей 266
 высокомолекулярных ПАВ 260—264,
 266
 максимальная см. Максимум Донана
 смеси ПАВ 169—170
- Эмульсия(и)
 газовые 198
 механизмы разрушения 152, 156
 на твердой стенке 184
 с помощью деэмульгатора 188,
 190
 неводные 187, 188
 тип 172—180
 устойчивость см. Устойчивость эмуль-
 сий
 факторы, определяющие тип 173—180
- Энергия активации процессов переноса
 47—51

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Принятые обозначения	5
Часть I	
СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	
Введение	7
Литература	14
<i>Глава 1. Объемные свойства поверхностно-активных веществ.</i>	15
Явления распределения	15
Давление насыщенного пара	15
Растворение	23
Растворение коллоидных ПАВ (мицеллообразование).	28
Распределение вещества между двумя несмешивающимися фазами	37
Явления переноса	46
Шкала межмолекулярных связей органических соединений.	51
Энергия межмолекулярного взаимодействия различных групп органических соединений	51
Энергия межмолекулярного взаимодействия на единицу площади поверхности группы (силовое поле молекул и отдельных групп)	57
Основные закономерности межмолекулярного взаимодействия в жидкостях и растворах	61
Зависимость межмолекулярных сил от межмолекулярного расстояния	70
Литература	75
<i>Глава 2. Поверхностные явления</i>	77
Поверхностное натяжение	77
Поверхностное натяжение жидкостей, состоящих из симметричных молекул	77
Поверхностное натяжение жидкостей, состоящих из асимметричных молекул	81
Зависимость поверхностного натяжения от взаимосмешиваемости фаз	83
Влияние температуры	89
Взаимосвязь поверхностного и межфазного натяжений.	92
Нерастворимые монослои ПАВ на жидких поверхностях.	95
Определение и классификация монослоев	95
Факторы, определяющие поверхностное давление	100
Влияние строения молекул ПАВ и природы подложки на свойства монослоев	110

Адсорбция ПАВ	114
Уравнения адсорбции	114
Правило Траубе	123
Некоторые особенности изотерм поверхностного натяжения	128
Совместная адсорбция двух ПАВ на поверхности жидкость—жидкость	132
Причины понижения поверхностного натяжения	133
Температурный коэффициент поверхностного натяжения жидкостей, содержащих поверхностно-активные вещества	137
Методы оценки поверхностной активности веществ	139
Поверхностное натяжение неравновесных систем	142
Литература	144

Часть II

ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Введение	147
<i>Глава 3. Поверхностно-активные вещества как стабилизаторы эмульсий и пен</i>	151
Роль эмульсий и пен	151
Виды устойчивости эмульсий	152
Эмульгирующая способность ПАВ	155
Устойчивость эмульсий к коалесценции	156
Количество эмульсии, стабилизированное ПАВ	170
Нижний предел концентрации ПАВ	170
Тип эмульсии	172
Основные факторы, влияющие на тип эмульсии	172
Влияние добавок	175
Влияние соотношения объемов фаз	178
Влияние внешних факторов на свойства эмульсий	180
Связь между строением молекул ПАВ и свойствами эмульсий	185
Разрушение эмульсий с помощью ПАВ (ПАВ как деэмульгаторы)	188
Выбор ПАВ для стабилизации эмульсий	190
Самоэмульгирование	193
Пенообразующая способность ПАВ	198
Методы оценки пенообразующей способности ПАВ	199
Факторы, определяющие устойчивость пен	204
Показатель количества пены, получаемой с помощью данного раствора ПАВ	204
Нижний предел концентрации, при которой ПАВ является пенообразователем	205
Влияние неорганических электролитов на пенообразующую способность ПАВ	205
Метод анализа дисперсных систем с помощью ультразвука	209
Литература	213
<i>Глава 4. Поверхностно-активные вещества как пленкообразователи</i>	215
Смачивание	215
Когезия и адгезия жидкостей и твердых тел	215
Зависимость краевого угла смачивания от природы и концентрации ПАВ	225
Антифрикционное действие ПАВ	230
ПАВ как замедлители испарения	236
Литература	238
<i>Глава 5. Высокомолекулярные ПАВ и защитные оболочки природных и синтетических дисперсных систем</i>	239
Общие сведения о высокомолекулярных ПАВ	239
Адсорбция высокомолекулярных ПАВ	240
	303

Структура высокомолекулярных ПАВ на поверхности раздела фаз	240
Факторы, влияющие на поверхностную активность высокомолекулярных ПАВ	250
Пленки нерастворимых высокомолекулярных ПАВ на поверхности воды	253
Смешанные пленки	257
Высокомолекулярные ПАВ как стабилизаторы эмульсий	260
Эмульгирующая способность высокомолекулярных ПАВ	260
Количество высокомолекулярного ПАВ, необходимого для стабилизации	264
Влияние внешних факторов на стабилизирующие свойства высокомолекулярных ПАВ	265
Микрокапсулы	267
Значение микрокапсул и механизм микрокапсулирования	267
Примеры получения микрокапсул	269
Защитные оболочки природных эмульсий	271
Студнеобразное состояние полимеров	276
Определение и классификация студней	276
Количественное описание реологических свойств студней	280
Структура студней	284
Литература	287
Заключение	290
Литература	298
Предметный указатель	299

Ариэль Абрамович Абрамзон

ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор Л. Ф. Травина
Художник Д. М. Плаксин
Техн. редактор З. Е. Маркова
Корректор А. А. Борисенкова

— ИБ № 914

Сдано в набор 5.07.80. Подписано в печать 23.01.81. М-21931.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная.
Высокая печать. Усл. печ. л. 19,0. Уч.-изд. л. 21,48. Тираж 10 000 экз.
Зак. 262. Цена 1 р. 30 к. Изд. № 1600.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение
191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.

Ленинградская типография № 6 ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли. 193144, г. Ленинград,
ул. Монсеенко, 10.