

6. *Вергц Дж., Болтон Дж.* Теория и практическое применение метода ЭПР.— М.: Мир, 1975.—548 с.
7. *Самойлов О. Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов.— М.: Изд-во АН СССР, 1957.—181 с.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила 04.03.83

УДК 541.183.022

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УГЛЕВОДОРОДОВ НА ДЕПРЕССОРНОЕ ДЕЙСТВИЕ ГЕКСАДЕКАНОЛА

М. В. Товбин, В. Г. Чаленко, А. В. Архаров, Л. В. Глубокова

В работе [1] указано, что добавление к миристиновой кислоте жидких углеводородов способствует упорядочению монослоя кислоты на поверхности воды и соответственно увеличивает его плотность в конденсированном состоянии. В разреженных монослоях молекулы углеводородов располагаются между молекулами кислоты, но по мере уплотнения монослоя выжимаются из него и располагаются поверх него вторым, третьим и т. д. ярусом (в зависимости от количества добавленного углеводорода), образуя мультислой вплоть до пятикратного содержания углеводородов по отношению к миристиновой кислоте. При дальнейшем увеличении количества жидкого углеводорода на поверхности монослоя миристиновой кислоты образуются крошечные, не видимые невооруженным глазом, линзочки. Добавление твердого парафина ухудшает свойства пленки, делает монослой более рыхлым, молекулы твердого парафина из него полностью не выжимаются.

Закономерности, полученные для монослоев миристиновой кислоты, могут, очевидно, наблюдаться и в монослоях высших жирных спиртов (ВЖС), которые являются депрессорами испарения воды. Депрессорная активность монослоев ВЖС возрастает при увеличении их плотности [2]. Поэтому можно было ожидать, что добавление к ВЖС некоторого количества жидких углеводородов будет увеличивать депрессорное действие их монослоев. В то же время, согласно [3], наличие над монослоем пленки жидкого углеводорода затрудняет образование конденсированного (плотного) монослоя. Боковая когезия между длинными цепями молекул монослоя, погруженных в углеводород, гораздо слабее, чем находящихся в воздухе. Кроме того, согласно работе [3], молекулы жидкого углеводорода находятся в состоянии непрерывного движения и увлекают с собой цепи молекул пленки.

В работе [4] указано, что добавление к ВЖС небольших количеств жидких углеводородов увеличивает скорость растекания препарата по поверхности воды и, следовательно, скорость формирования монослоя. В связи с этим исследование влияния добавок углеводородов к ВЖС имеет не только практическое значение (для увеличения эффективности депрессора испарения), но необходимо также для выяснения поведения мономолекулярных слоев на границе вода — углеводород. Поэтому в данной работе мы исследовали влияние добавок жидких и твердых парафинов на депрессорную активность гексадекананола.

Использованные нами жидкие парафины (вазелиновое масло медицинское) — бесцветная прозрачная жидкость, не растекающаяся по поверхности воды, с удельным весом 0,74 (25°). Твердый парафин фракции C<sub>25</sub>—C<sub>27</sub> дважды перекристаллизовывали из гексана. Гексадеканол отечественного производства марки «ч.» перекристаллизовывали из этанола. Смесь гексадекананола и определенного количества парафина (твердого или жидкого) наносили на поверхность воды в виде 5 %-ного раствора в бензоле.

Депрессорную активность измеряли, непрерывно взвешивая кюветы с водой, на установке, показанной на рис. 1. Кювету с водой 1 диаметром 7 и высотой 4 см подвешивали к плечу коромысла аналитических весов внутри термостатируемой камеры 2, которая находилась на подъемном столике 3. Опуская столик, переводили кювету с водой в подвешенное состояние. В нерабочем положении камера находилась на полочке 4 (на расстоянии 1 см от дна камеры). Скорость испарения воды

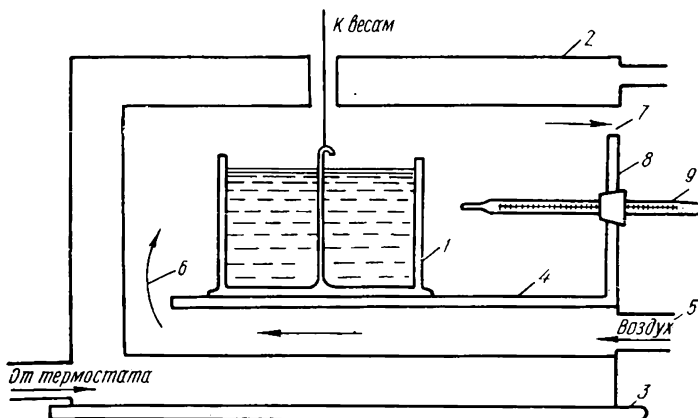
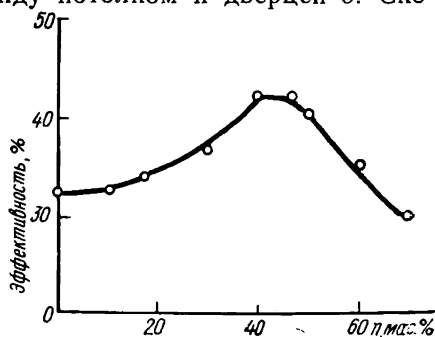


Рис. 1. Схема установки для измерения депрессорной эффективности.

из кюветы измеряли в токе воздуха, который подавался в камеру компрессором через отверстие 5, проходил между полочкой и дном камеры, термостатируясь при этом и выравнивая свою скорость по сечению камеры, затем через щель 6 поступал в пространство над кюветой с водой и уходил из камеры через щель 7 между потолком и дверцей 8. Скорость тока воздуха измеряли реометром, температуру — термометром 9, вставленным в дверцу камеры, с точностью до 1°.

Опыт проводили при температуре 25°, скорость потока воздуха с влажностью 20 % равна 15 м/мин.

Рис. 2. Зависимость депрессорной эффективности гексадеканола от количества добавленного вазелинового масла *n*.



Для достижения заданной влажности воздух пропускали через колонку с керамическими гранулами, опущенную в смесь воды и снега. В кювету наливали воду, помещали внутрь камеры и термостатировали в течение 1 ч при заданной температуре. Затем подавали воздух, опускали столик с камерой (при этом кювета с водой переходила в подвешенное состояние) и измеряли скорость испарения с чистой поверхности воды, отмечая показания аналитических весов через каждые 10—15 мин. Когда скорость испарения становилась постоянной, на поверхности воды в кювете наносили исследуемый реагент и продолжали измерение скорости испарения уже с поверхности воды, покрытой монослоем. Эффективность реагента рассчитывали по уравнению  $E = (i_0 - i) / i_0 \cdot 100$ , где  $i_0$  и  $i$  — скорость испарения с чистой поверхности воды и воды, покрытой монослоем, соответственно.

Как показали результаты эксперимента, добавки к гексадеканолю твердого парафина, начиная от 20 мас. % и выше, вызвали резкое снижение депрессорной активности почти до 0, что подтверждает выводы

работы [1] о разрыхляющем действии монослоя поверхностно-активных веществ твердыми парафинами.

Результаты, полученные при добавлении к гексадеканолу жидких парафинов, представлены на рис. 2. Как видно, депрессорная активность гексадеканола повышается при добавлении к нему вазелинового масла в количестве от 30 до 60 %, достигая максимума в интервале 40—50 %. Содержание вазелинового масла более 60 % вызывает уменьшение депрессорной активности. (Все точки, приведенные на кривой, получены усреднением данных от 3 до 5 измерений. Ошибка измерения составляла 5 %).

С точки зрения Лангмюра [3], только асимметричные молекулы ПАВ способны при насыщении адсорбционного слоя изменить плоскую ориентацию на вертикальную. В работе [5] установлено, что молекулы симметричного строения (например, дикарбоновые кислоты на воде) сохраняют горизонтальную ориентацию в монослое вплоть до их насыщения. То есть, если принять, согласно [1], что молекулы вазелинового масла равномерно распределены по поверхности монослоя гексадеканола, то следует допустить, что они лежат горизонтально.

Согласно литературным данным [3], диаметр сечения углеводородной цепи молекул в конденсированном монослое составляет  $5 \cdot 10^{-10}$  м. Эту величину можно принять за толщину монослоя горизонтально лежащих молекул вазелинового масла. Измеренная нами плотность вазелинового масла составила  $0,74$  г/см<sup>3</sup>. Для гексадеканола толщина конденсированного монослоя равна  $25 \cdot 10^{-10}$  м, а плотность в объеме  $0,82$  г/см<sup>3</sup> [6]. Следовательно, вес монослоя вазелинового масла составляет около 20 % от веса монослоя гексадеканола, и максимум эффективности депрессорного действия смеси наблюдается, когда над монослоем гексадеканола располагаются два монослоя горизонтально лежащих молекул вазелинового масла. При числе монослоев вазелинового масла более трех происходит уменьшение депрессорного действия препарата. При этом количестве, очевидно, начинает сказываться разрыхляющее влияние слоя жидкого углеводорода, предсказанное в работе [3].

Исходя из полученных данных, можно сделать некоторые практические выводы. При получении депрессоров испарения следует максимально очищать их от твердых парафинов и, наоборот, целесообразно добавлять низкомолекулярные парафины, что вызывает повышение депрессорной активности препарата.

1. Бреслер С. Е., Похил П. Ф. Экспандированное состояние и бинарные пленки.— Журн. физ. химии, 1940, 14, № 5, с. 810—820.
2. Трапезников А. А., Огарев В. А. Монослой синтетических спиртов из «вторых немываемых» в качестве депрессоров испарения воды.— Журн. прикл. химии, 1964, 37, № 8, с. 1817—1825.
3. Адам Е. К. Физика и химия поверхностей.— М.: Гостехиздат, 1947.—265 с.
4. Miller I. K., Bawly-Lur A. Some physical properties of monolayers and their relation to evaporation retardation. Retardation of evaporation by monolayers.— New-York; London: Academic Press, 1962, p. 161—175.
5. Таубман А. Б. Горизонтальная ориентация и сольватация молекул в адсорбционных слоях.— Докл. АН СССР, 1940, 29, № 1, с. 23—27.
6. Локтев С. М. Высшие жирные спирты.— М.: Наука, 1964.—200 с.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 05.07.82