

Рис. 12. Зависимость разницы между динамическим и равновесным поверхностным натяжением растворов ТС при концентрации (моль/л):
1—1; 2—0,5; 3—1,5; 4—0,2

полностью совпадают [1]. Таким образом, в растворах алкилсульфатов натрия и, вероятно, других низкомолекулярных ПАВ процессы переориентации, если они и существуют, не влияют на значение динамического поверхностного натяжения растворов. Адсорбционный барьер в данных системах обусловлен электростатическим взаимодействием ионов, которое учитывается существованием ДЭС, и эффектами, обусловленными различием молярных энтропий воды в объеме и поверхности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Файнерман В. Б.//Усп. хим. 1985. Т. 54, № 10. С. 1613.
2. Dukhin S. S., Miller R., Kretzschmar A.//Coll. a., Polymer Sci. 1983. V. 261, № 4. P. 335.
3. Miller R., Dukhin S. S., Kretzschmar A.//Ibid. 1985. V. 263, № 5. P. 420.
4. Borwankar R. P., Wasan D. T.//Chem. Eng. Sci. 1986. V. 41, № 1. P. 199.
5. Borwankar R. P., Wasan D. T.//Ibid. 1988. V. 43, № 6. P. 1323.
6. Файнерман В. Б., Ямилова В. Д.//ЖФХ. 1986. Т. 60, № 5. С. 1184.
7. Hansen R. S.//J. Coll. Sci. 1961. V. 16, № 3. P. 549.
8. Kimizuka H., Abood L. A., Tahara T. e. a.//J. Coll. Interface Sci. 1972. V. 40, № 1. P. 27.
9. Bleys A., Joos P.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89, № 6, P. 1027.
10. Файнерман В. Б., Лылык С. В.//Коллоидн. ж. 1982. Т. 44, № 3. С. 598.
11. Van den Tempel, Lycassen-Reynders E. H.//Adv. in Coll. a. Interface Sci. 1983. V. 18, № 2. P. 281.
12. Файнерман В. Б., Лылык С. В.//Коллоидн. ж. 1982. Т. 44, № 6. С. 1141.
13. Файнерман В. Б., Ракита Ю. М., Задыкова Н. Н.//Там же. 1987. Т. 49, № 1. С. 80.
14. Файнерман В. Б.//Там же. 1977. Т. 39, № 1. С. 113.
15. Davies J. T.//J. Coll. Sci. 1956. V. 11, № 4—5. P. 377.
16. Файнерман В. Б.//ЖФХ. 1982. Т. 56, № 10. С. 2506.
17. Hua X. Y., Rosen M. J.//J. Coll. Interface Sci. 1988. V. 124, № 2. P. 652.
18. Файнерман В. Б.//Коллоидн. ж. 1987. Т. 49, № 1. С. 715.
19. Файнерман В. Б.//Там же. 1978. Т. 40, № 5. С. 924.
20. Nagaki M., Yamamoto M.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1977. V. 50, № 4. P. 873.
21. Задымова Н. М., Маркина Э. Н.//Коллоидн. ж. 1986. Т. 48, № 1. С. 15; № 2. С. 355.
22. Хабаров В. Н., Русанов А. И., Кочурова Н. Н.//Там же. 1976. Т. 38, № 1. С. 120.
23. Хабаров В. Н., Русанов А. И., Кочурова Н. Н.//Там же. 1975. Т. 37, № 1. С. 92; № 2. С. 407.
24. Маркина Э. Н., Задымова Н. М., Цикурин Н. Н.//Там же. 1978. Т. 40, № 5. С. 876.
25. Эрдеи-Груз Т.//Явления переноса в водных растворах. Мир. М., 1976. С. 51.
26. Lycassen-Reynders E. N.//J. Coll. Interface Sci. 1972. V. 41, № 1. P. 156.
27. Файнерман В. Б.//ЖФХ. 1986. Т. 60, № 3. С. 681.
28. Mattura R., Kimizuka H., Miyamoto S. e. a.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1959. V. 32, № 4. P. 404.

УДК 541.183.022

А. А. АБРАМЗОН, С. И. ГОЛОУДИНА *

ОБ АГРЕГАТНОМ СОСТОЯНИИ МОНОСЛОЕВ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ

За последнее десятилетие резко возрос интерес к изучению монослоев ПАВ на поверхности жидкости, что обусловлено их применением в различных областях науки и техники, в частности для получения пленок Лэнгмюра — Блоджетт [1—5]. Однако такие принципиальные вопросы в науке о монослоях как агрегатное состояние, структура и однородность монослоя на поверхности жидкости недостаточно освещены в литературе.

Еще на первом этапе исследования монослоев [6] было показано, что для вещества, находящегося в двумерном состоянии в виде монослоя, как и для вещества в объеме, можно выделить три агрегатных состояния: газообразное, жидкое и твердое. В первом приближении агрегатное состояние монослоя определялось по подвижности нанесенного на него тонкого порошка [6]. Н. Адам [6] выделил четыре типа пленок: газообразные, газообразнорастянутые, жидкогорастянутые и конденсированные (рис. 1). В зависимости от строения молекулы, температуры, состава раствора — «подкладки» — монослои образуют тот или иной тип пленок. Характеристика каждого типа монослоев с учетом более поздних исследований дана в монографиях Г. Гейнса [7] и А. Адамсона [8]. В газообразных пленках молекулы не связаны между собой силами когезии и движутся независимо друг от друга, создавая давление на барьер (регистрирующий барьер весов Лэнгмюра) в виде ударов. Такие пленки характеризуются непрерывным уменьшением давления с

* © А. А. Абрамзон, С. И. Голоудина, 1991.

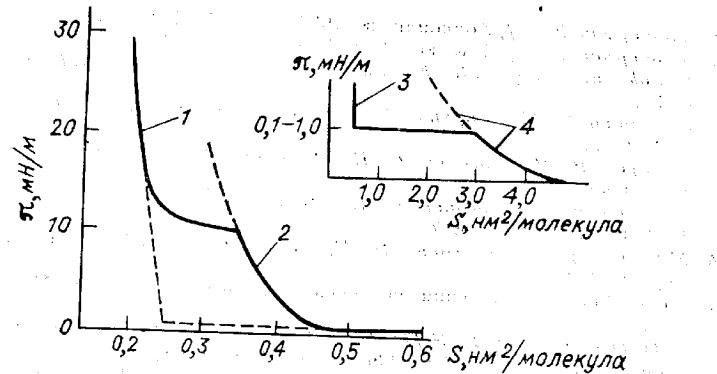


Рис. 1. Обобщенная изотерма сжатия монослоев длинноцепочечных соединений.
Пунктирные линии — изотермы сжатия, характерные для каждого типа монослоя в отсутствие фазовых переходов между ними.
Монослои: 1 — конденсированный; 2 — жидкокристаллический; 3 — жидкокристаллический или конденсированный; 4 — газообразный

увеличением площади, приходящейся на молекулу, которое описывается уравнением $\pi S = RT$, и очень низким поверхностным давлением. Показано [9], что газообразный моносвой, отвечающий уравнению $\pi S = RT$, представляет собой обычный адсорбционный моносвой: молекулы ПАВ, существующие независимо и не соединенные силами когезии алифатических радикалов, растворяются в объемной фазе. Если кривая монослоя $\pi = S$ при низких давлениях отклоняется от уравнения $\pi S = RT$, то моносвой следует рассматривать как гетерогенный, состоящий из «островков» молекул ПАВ, плавающих на поверхности объемной фазы и не соединенных друг с другом. В конденсированных пленках молекулы плотно упакованы и ориентированы вертикально относительно поверхности раздела фаз. Для алифатических спиртов, кислот, аминов минимальное число атомов углерода в цепи, необходимое для конденсации пленки при 15°C, равно 11—14. Жидкокристаллические пленки занимают промежуточное положение между конденсированными и газообразными. Молекулы в них упакованы неплотно и расположены под разными углами к поверхности.

Изотерма сжатия жидкокристаллического монослоя описывается уравнением

$$\pi = \pi_p \left(\frac{2S_m}{S} - 1 \right),$$

где π_p — давление растекания; S_m — посадочная площадка моля ПАВ [10, 11]. В данном случае поверхностное давление зависит только от давления растекания [12], которое является константой для определенного вещества. Жидкокристаллическое состояние нельзя считать полностью аналогом трехмерных жидкостей, так как последние практически несжимаемы, а жидкокристаллический моносвой легко сжимаем.

Предложенные позднее классификации монослоев В. Харкинса [13], Д. Дервишиана [14], М. Джоли [15] по существу мало отличаются от классификации Н. Адама, но содержат более детальное описание отдельных состояний пленок и рассматривают природу фазовых переходов в монослоях. Наибольшие разногласия между исследователями вызывает интерпретация изотерм сжатия в области перехода от жидкокристаллического состояния к конденсированному (ЖКК-переход). Спорным в первую очередь является вопрос об агрегатном состоянии конденсированных монослоев и о характере ЖКК-перехода. Наиболее полные экспериментальные данные о ЖКК-переходе получены для монослоев жирных кислот [6, 7] и монослоев фосфолипидов [16—18]. По мнению В. Харкинса [13], точки 1 и 2 на изотерме сжатия монослоев жирных кислот (рис. 2) являются точками фазовых переходов второго рода между жидкокристаллической L_1 , промежуточной I и жидкко-конденсированной L_2 фазами. Согласно теории фазовых переходов [19], фазовый переход второго рода характеризуется скачком сжимаемости, теплоемкости и изменением симметрии фазы. Причем уменьшение сжимаемости связано с образованием более симметричной фазы. Так как в точке 1 сжимаемость пленки резко возрастает, то образующаяся промежуточная фаза I должна иметь симметрию ниже, чем симметрия фазы L_1 . Если фазу L_1 рассматривать как изотропную жидкость, то фаза I должна представлять собой анизотропный жидкий кристалл. В обзоре Дж. Барретта [20] проанализированы работы, рассматривающие теоретические модели ЖКК-перехода, большинство из которых относят его к переходу второго рода. Аналогичный вывод сделан в работе [21], где ЖКК-переход описывается как переход изотропной жидкости в двумерную жидкокристаллическую фазу. Однако высказано сомнение относительно равновесия монослоя на участке 1—2 (рис. 2) [19]. Предполагается, что равновесному состоянию монослоя соответствует горизонтальный прямолинейный отрезок, обозначенный на рис. 2 пунктиром, тогда переход между фазами L_1 и L_2 будет обычным фазовым переходом первого рода. Следует отметить, что наклон кривой $\pi = S$ в области ЖКК-перехода наблюдается не для всех веществ и зависит от условий эксперимента. Для ряда веществ этот участок является плоским [22].

О существовании фазового перехода первого рода говорят следующие факты: в переходной области наблюдаются гистерезисные явления, которые не исчезают с уменьшением скорости сжатия [16, 17],

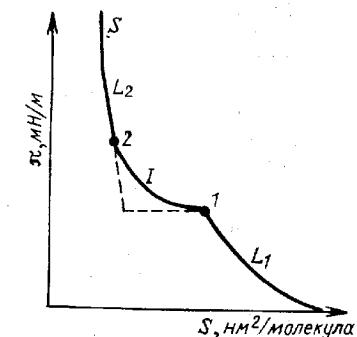


Рис. 2. Вид изотермы сжатия в области перехода от жидкокристаллического монослоя к конденсированному с обозначением фаз по Харкину [13]

имеются данные о неоднородности пленок на этом участке, полученные при измерении электрического потенциала монослоя [23, 24]. Отмечалось [9], что в переходной области твердые «островки» монослоя находятся в жидкокрастворимом монослое и при поджатии происходит фазовый переход первого рода. Существование «островков» новой фазы в переходной области прекрасно проиллюстрировали данные флюоресцентной микроскопии монослоев фосфолипидов, находящихся на поверхности жидкости [25].

Проанализированы [17] изотермы сжатия монослоев фосфолипидов в широком диапазоне температур. Построены изобары монослоев при разных давлениях, показано изменение сжимаемости и коэффициента теплового расширения в зависимости от плотности монослоя. Для некоторых веществ построены фазовые диаграммы, рассчитана скрытая теплота перехода. На основании анализа экспериментальных данных выделены четыре фазы — две жидкие и две твердые, отличающиеся симметрией расположения молекул: жидккая изотропная фаза I (углеводородные цепи расположены хаотически), жидккая анизотропная фаза II (углеводородные цепи наклонены под одинаковым углом к поверхности), кристаллическая фаза III (с наклонными молекулами) и кристаллическая фаза IV (с вертикальными молекулами). Переход от жидкокрастворимого монослоя к конденсированному авторы рассматривают как переход «жидкость — кристалл», являющийся переходом первого рода при температуре ниже критической и переходом второго рода выше этой температуры. Доказательством существования перехода первого рода является гистерезис на изобарах монослоев в переходной области. Переходы между фазами I—II и III—IV — фазовые переходы второго рода, не обнаруживающие гистерезиса. По мнению авторов [17], переход «жидкость — кристалл» в монослоях не будет аналогом фазового перехода в объеме. Он рассматривается как кооперативный переход, в котором участвуют независимые кооперативные единицы, содержащие около 150 молекул (домены). Этими особенностями и объясняется отклонение от горизонтали изотерм сжатия в области перехода от жидкокрастворимого к конденсированному состоянию. Д. Каденхед и др. [16] также рассматривают ЖРК-переход как фазовый переход первого рода на доменном уровне. Внутри доменов переход носит кооперативный характер, а на макроуровне ЖРК-переход является диффузным переходом первого рода.

Предпринята попытка связать воедино все явления в области ЖРК-перехода: с одной стороны отклонения от горизонтали изотерм сжатия и гистерезис, с другой — наличие скрытой теплоты перехода. Рассматривая этот переход, как переход первого рода типа «жидкость — кристалл», аналогичный фазовому переходу в объеме, авторы, тем не менее, полагают, что образующаяся кристаллическая фаза не является равновесной в связи с присутствием в ней упругих напряжений. В экспери-

менте регистрируется не давление на границе раздела фаз, которое остается постоянным, а напряжения в твердой фазе на границе монослоя. Этим объясняется возрастание внешнего давления в области перехода. Результаты расчетов показывают, что после завершения кристаллизации монослоя имеет неоднородное распределение упругих деформаций.

Х. Стейнбек и Ч. Сьюкер [27] считают, что поведение монослоя определяется взаимодействием его молекул с молекулами воды, а полярные группы молекул монослоя жирных кислот, погруженные в воду, образуют с молекулами воды гидратные комплексы. Комплекс с одной молекулой воды занимает площадь $0,188 \text{ нм}^2$, что является пределом сжимаемости монослоя. Комплекс, содержащий четыре молекулы воды, занимает площадь $0,407 \text{ нм}^2$, что соответствует примерно площади, полученной при экстраполяции участка кривой $\pi - S$ жидкокрастворимого состояния до оси S . Область перехода от жидкокрастворимого монослоя к конденсированному рассматривается как равновесное состояние между комплексами с одной и четырьмя молекулами.

Сложность поведения монослоев ПАВ на поверхности жидкости обусловлена полярно-неполярным строением их молекул, поэтому реализация в монослое того или иного агрегатного состояния зависит от противоборства двух тенденций: к уплотнению монослоя вследствие взаимодействия углеводородных цепей, к «разрыхлению» монослоя, которое определяется тепловым движением молекул, размером и характером взаимодействия полярных групп с жидким субстратом.

Если в трехмерном состоянии структура твердой фазы определяется межмолекулярным взаимодействием всех частей молекулы, то в монослое на поверхности жидкости только взаимодействие углеводородных цепей создает тенденцию к уплотнению и, следовательно, к структурированию монослоя. Одним из подходов к исследованию монослоев является раздельный анализ различных типов межмолекулярных взаимодействий, реализуемых в монослое на поверхности жидкости. Наша задача — рассмотреть роль межмолекулярного взаимодействия углеводородных цепей в формировании агрегатного состояния и структуры монослоя. С этой целью была сопоставлена плотность упаковки углеводородных цепей в монослое с плотностью упаковки молекул в парафинах [28—30].

Плотность упаковки оценивалась через значения свободного объема V_c^u , приходящегося на углеводородную цепь в монослое, и значения свободного объема V_c^m , приходящегося на молекулу в парафинах:

$$V_c^{m, u} = V^{m, u} - V_0^{m, u}, \quad (1)$$

где $V^{m, u}$ — объем, занимаемый молекулой или углеводородной цепью; $V_0^{m, u}$ — собственный объем молекулы или углеводородной цепи.

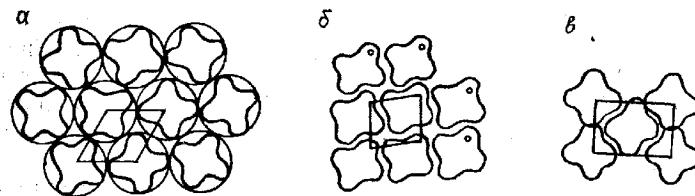


Рис. 3. Типы плотной упаковки сечений углеводородных цепочек [31]:
а — гексагональная (*H*); б — косоугольная (*T*); в — прямоугольная (*R*)

Длину углеводородной цепи рассчитывали от середины связи С—С, ближайшей к полярной группе

$$V_0^M = S_0 l^M = S_0 [l' (n_C - 1) + 2r],$$

$$V_0^n = S_0 l^n = S_0 [l' (n_C - 1,5) + r],$$

где S_0 — площадь поперечного сечения углеводородной цепи, $0,168 \text{ нм}^2$; l^M — длина молекулы парафинов; l^n — длина углеводородной цепи молекулы монослоя; l' — расстояние между атомами углерода по оси молекул, $0,127 \text{ нм}$; n_C — число атомов углерода в молекуле; r — радиус Ван-дер-Ваальса группы $-\text{CH}_3$ ($0,2 \text{ нм}$).

Значения S_0 , l^M , l^n получали на основании данных о длинах связей и радиусах атомов в молекулах парафинов [31, с. 62]. Объем, занимаемый молекулой в парафинах при температуре плавления, определяли по формуле:

$$V_{\text{пл}}^M = \frac{M}{\rho N},$$

где M — молекулярная масса; ρ — плотность при температуре плавления [32]; N — число Авогадро.

Твердые парафины имеют три полиморфные модификации, структура которых характеризуется разными типами упаковки углеводородных цепей (рис. 3) [31, с. 72]. Наибольшей плотностью упаковки обладают молекулы в ромбической *R* и триклинической *T* фазах. При температурах, близких к температуре плавления, парафины переходят в гексагональную фазу *H*, в которой вращающиеся вокруг своей оси молекулы образуют гексагональную упаковку. Эта фаза соответствует плотной упаковке цилиндров и является частным случаем ротационно-кристаллического состояния, которое характеризуется строгим порядком в расположении осей молекул и беспорядком в их азимутальных поворотах. Объем, приходящийся на молекулу в этих фазах, вычислялся по формуле

$$V^M = S^M l^M,$$

где S^M — площадь сечения элементарной ячейки, перпендикулярного оси молекулы. $S_R^M = 0,185 \text{ нм}^2$, $S_T^M = 0,187 \text{ нм}^2$, $S_H^M =$

$= 0,202 \text{ нм}^2$ [31, с. 76]. Плотность упаковки и соответственно площадь сечения элементарной ячейки триклинической и ромбической фаз мало отличаются, поэтому в дальнейшем мы будем пользоваться средним значением площади сечения элементарной ячейки этих фаз — $0,186 \text{ нм}^2$, обозначая ее как S_{TR}^M .

При разных значениях площади, приходящейся на молекулу в монослое, вычислен объем, занимаемый углеводородной цепью в монослое:

$$V^n = S l^n.$$

Используя формулу (1), был определен свободный объем, приходящийся на углеводородную цепь. На основании полученных данных для углеводородных цепей разной длины построены зависимости свободного объема углеводородной цепи от площади молекулы в монослое $V_c^n - S$ (рис. 4). Для парафинов были вычислены свободные объемы, приходящиеся на молекулу в разных фазах и при температуре плавления.

Чтобы определить, при каких площадях на молекулу S^* плотность упаковки углеводородных цепей в монослое соответствует плотности упаковки молекул в той или иной объемной фазе и при температуре плавления, на линии зависимостей $V_c^n - S$ наносятся значения V_c^M парафинов, имеющие одинаковое с углеводородной цепью количество атомов углерода в молекуле. Опустив перпендикуляр из этих точек на ось S , получаем искомое значение площадей: $S_{\text{пл}}^* = 0,212 - 0,217 \text{ нм}^2$, $S_H^* = 0,204 \text{ нм}^2$, $S_{TR}^* = 0,187 \text{ нм}^2$.

Анализ изотерм сжатия жирных кислот в области ЖРК-перехода показывает, что с уменьшением температуры уменьшается значение площадей на молекулу, соответствующее началу

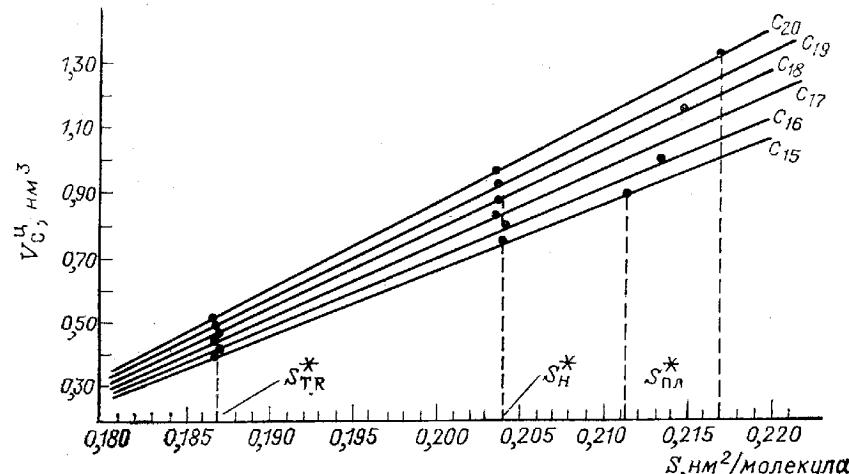


Рис. 4. Зависимость свободного объема, приходящегося на углеводородную цепочку, от площади на молекулу в монослое при разной длине цепи молекулы

Изменение с температурой значений площадей на молекулу в точках начала S_1 и конца S_2 перехода от жидкокрастворенного монослоя к конденсированному и значений ΔG_{ii} углеводородной цепи

Вещество монослоя	T, K	$S \cdot 10^{-2}, \text{ нм}^2/\text{молекула}$		$\Delta G_{ii}, \text{ кДж на моль углеводородной цепи}$
		S_1	S_2	
Миристиновая кислота $C_{13}H_{27}COOH$	280,2	43,5	23,0	36,9
	282,1	41,0	23,0	36,7
	285,1	37,0	22,0	36,4
	287,1	35,0	24,0	36,2
	290,0	33,0	21,5	35,9
	291,0	32,0	24,0	35,6
	295,3	31,0	23,0	35,5
	299,3	29,0	21,5	35,1
Пентадекановая кислота $C_{14}H_{29}COOH$	290,9	42,0	21,0	38,5
	294,7	36,0	21,0	38,2
	298,0	34,0	20,0	37,4
	300,5	32,0	21,0	37,6
	303,0	31,0	21,0	37,3
	304,7	31,0	21,0	37,2
	308,2	30,0	22,0	36,9
	300,6	43,0	21,0	40,2
Пальмитиновая кислота $C_{15}H_{31}COOH$	303,4	40,0	21,0	40,0
	307,3	36,0	22,0	39,5
	307,7	36,0	22,0	39,4
	308,5	35,0	22,0	38,5
	317,7	29,0	—	—

перехода S_1 , в то время как значение S_2 , отвечающее концу перехода, примерно одинаково для всех кривых (таблица) [29]. Значения площадей S_2 близки к полученному нами из сопоставления свободных объемов значению $S_{\text{пл}}^*$, что указывает на возможность образования твердой фазы в результате сжатия жидкокрастворенного монослоя. Кроме того, были вычислены значения стандартной свободной энергии испарения ΔG_{ii} [11] для парафинов в жидком состоянии и при температуре плавления:

	$\Delta G_{ii}, \text{ кДж/моль}$ при 293 K	$\Delta G_{ii}, \text{ кДж/моль}$ при $T_{\text{пл}}$
Тридекан	34,0	38,1
Тетрадекан	36,4	39,8
Пентадекан	38,6	42,1

Эти значения сопоставлены также со значениями ΔG_{ii} для углеводородных цепей молекул жирных кислот, вычисленных при температурах начала и конца перехода к конденсированному состоянию (см. табл.):

$$\Delta G_{ii} = 2,3n \lg(1,1 \cdot 10^3)/T;$$

где n — число атомов водорода в цепи; T — абсолютная температура. Из таблицы видно, что ΔG_{ii} для углеводородных це-

лей при температуре начала перехода близки к значениям ΔG_{ii} жидких парафинов, а ΔG_{ii} углеводородных цепей при температуре конца перехода близки к значениям ΔG_{ii} парафинов при температуре плавления.

Следовательно, переход от жидкокрастворенного монослоя к конденсированному аналогичен переходу жидкость — твердое тело для парафинов. Позднее [33] на основании анализа межмолекулярного взаимодействия углеводородных цепей был сделан аналогичный вывод. По мнению авторов, в области перехода происходит «плавление» углеводородных цепей. Изотермы сжатия, построенные по полученным уравнениям, хорошо совпадают с экспериментальными кривыми.

Рассмотрим далее, как развивались представления о строении конденсированных монослоев. Н. Адам [6] учитывает раздельное влияние на строение монослоя полярной и неполярной части молекул. Рассматривая три типа изотерм сжатия конденсированных монослоев (рис. 5), он считает, что кривая 1 отвечает сжатию углеводородных цепей молекул, так как площадь поперечного сечения углеводородной цепи в кристалле составляет $0,185 \text{ нм}^2$, что близко площади, занимаемой молекулой в монослое, определенной по изотерме сжатия — $0,205 \text{ нм}^2$. Молекулы в пленке вертикальны, а увеличение площади, занимаемой молекулой в пленке по сравнению с площадью в кристалле, связано с внедрением молекул воды в монослой и с тепловым движением молекул раствора — «подкладки». В этом случае влияние полярной группы на изотерму сжатия и структуру монослоя не проявляется. Изотермы ряда веществ, например, высших спиртов и жирных кислот (кривые 2, 3), имеющих не менее 16 атомов углерода в цепи, состоят из двух линейных участков, причем начало наклонного участка характеризуется определенным значением S , зависящим от типа полярной группы, а другой, вертикальный участок, является общим для соединений, имеющих одинаковую углеводородную цепь, но разные полярные группы. Если площадь сечения «головной» группы молекул больше площади поперечного сечения углеводородной цепи, то при сжатии монослоя сначала соприкасаются «головные» группы. Чем

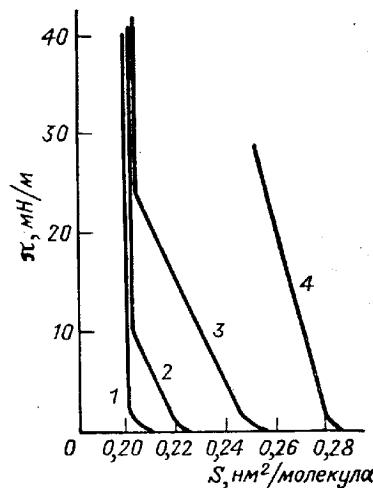


Рис. 5. Классификация конденсированных монослоев по Н. Адаму [6]:

1 — пленки с плотной упаковкой углеводородных цепей; 2, 3 — пленки с перегруппировкой «головных» групп (2 — изотерма сжатия монослоя октадеканола на воде; 3 — изотерма сжатия монослоя стеариновой кислоты на 0,01 н. HCl); 4 — пленки с плотной упаковкой «головных» групп

больше «головная» группа, тем больше значение S , при котором начинается рост поверхностного давления. Если размеры «головных» групп не слишком велики, то по мере сжатия они могут выдавливаться в углубления соседних молекул посредством некоторой вертикальной перегруппировки. В результате в пленке образуется плотная упаковка углеводородных цепей. Если молекулы, образующие пленку, имеют очень большую «головную» группу, которая мешает образованию в пленке упаковки цепей, то монослой характеризуется изотермой, не имеющей перегиба (кривая 4), подъем поверхностного давления начинается при площадях, превышающих $0,205 \text{ нм}^2/\text{молекула}$ и зависящих от размера «головной» группы.

Несмотря на наглядность, предложенная Н. Адамом перегруппировка головных групп не подтвердилась полученными позднее экспериментальными данными. Дж. Шульман и А. Юз [23], измеряли поверхностный потенциал монослоев спиртов по мере их сжатия и не обнаружили каких-либо изменений потенциала в области перегиба изотермы сжатия, говорящих о перегруппировке головных групп. Рентгеновские исследования структуры кристаллов жирных кислот и высших спиртов показали, что площадь поперечного сечения полярной группы в молекулах этих веществ меньше площади поперечного сечения углеводородной цепи [34]. И. Лэнгмюр [35] предположил, что группа COOH^- на кислом растворе может увеличить свой размер вследствие адсорбции ионов водорода, которые выжимаются при повышении бокового давления. Однако для монослоев спиртов объяснить существование нижнего наклонного участка размером полярной группы невозможно.

Большая работа по исследованию конденсированных монослоев разных веществ была проведена А. Александром [36, 37]. Он выделяет три фактора, влияющие на структуру монослоя: размер «головной» группы, упаковка углеводородных цепей, направление и длина водородных связей между молекулами. Вещества, образующие конденсированные монослои, он разделил на классы в зависимости от того, какой фактор играет ведущую роль в формировании структуры монослоя. Жирные кислоты попали в класс веществ, где определяющим являются направление и длина водородных связей между молекулами. Исходя из измерений поверхностного потенциала, были предложены две схемы расположения молекул в монослое, отличающиеся конфигурацией карбоксильной группы и ориентацией молекул.

Изотерма сжатия стеариновой кислоты также интерпретируется [38, 39] исходя из конфигурации карбоксильной группы и ориентации молекул в пленке. Однако приведенные объяснения не совпадают друг с другом, что свидетельствует о неопределенности в трактовке ориентации связей карбоксильной группы.

Впервые структуру монослоя сравнил со структурой вещества монослоя в объеме А. Мюллер [34]. Исходя из параметров элементарной ячейки кристаллов стеариновой кислоты, представляющей собой моноклинную призму, он рассчитал площадь проекции молекулы на основание элементарной ячейки. Она оказалась равна $0,205 \text{ нм}^2$, а площадь сечения углеводородной цепи — $0,183 \text{ нм}^2$. По мнению А. Мюллера, площадь $0,205 \text{ нм}^2$, занимаемая молекулой в монослое в точке перегиба изотермы сжатия, отвечает ее наклонному положению, при этом плотность упаковки молекул в монослое и в кристалле одинакова. В момент разрушения монослоя молекулы в пленке вертикальны и занимают площадь, близкую к $0,184 \text{ нм}^2$. Позднее, как в кристаллах стеариновой кислоты, так и в кристаллах других жирных кислот, были обнаружены три полиморфные модификации, отличающиеся углом наклона молекул к основанию элементарной ячейки [40—43]. Используя эти данные, Д. Дервишиан [44], а позднее Р. Хейкила, С. Квонг, Д. Корнвелл [45] сопоставили структуру монослоя со структурой объемных фаз жирных кислот. Представленные в этих работах изотермы сжатия содержат ряд очевидных неточностей. Отмечалось [46, 47], что Д. Дервишиан неправильно определяет площади, приходящиеся на молекулу в монослое в точках перегиба на изотерме сжатия стеариновой кислоты. Поскольку не для всех полиморфных модификаций кристаллов жирных кислот определены параметры элементарной ячейки, то сопоставление структуры монослоев жирных кислот со структурой соответствующих фаз, сделанное Р. Хейкила и др., оказалось весьма ориентировочным. В. Харкинс [46, 47] и А. Александр [36] справедливо критикуют механический перенос структуры объемных фаз на структуру монослоя. Важно учитывать, что карбоксильная группа молекул находится в воде и не может в той же степени, что и в кристалле, участвовать в формировании структуры монослоя.

По мнению А. Трапезникова [48, 49], наиболее вероятным аналогом конденсированных монослоев являются не безводные кристаллы, а их гидратные формы, так как высшие алифатические соединения (спирты, кислоты, сложные эфиры) легко образуют кристаллогидраты, которые обычно имеют несколько полиморфных модификаций. А. А. Трапезников считает, что точки перегибов на изотермах сжатия отвечают образованию двумерных кристаллогидратных структур со стехиометрически связанный водой, но не приводит никаких экспериментальных данных, доказывающих это утверждение.

М. Джоли [15], а также П. Джус [50] не рассматривают структуру монослоя и строение молекул, а полагают, что в монослое находится смесь молекул в разных энергетических состояниях, характеризующихся количеством степеней свободы и площадью, занимаемой молекулой.

В. Харкинс провел детальное экспериментальное исследование изотерм сжатия жирных кислот и спиртов. Им были получены кривые $\pi - S$ жирных кислот: $C_{16}-C_{18}$, C_{20} при 25°C на 0,01 н. растворе H_2SO_4 и спиртов $C_{14}-C_{18}$ при 20°C на том же растворе [51]. С увеличением длины цепи молекулы на один атом углерода уменьшается значение S , соответствующее началу подъема кривой $\pi - S$, а с уменьшением температуры на 1°C кривые $\pi - S$ смещаются к оси давления [52, 53], наблюдается также уменьшение значений S в точках перегиба на изотермах сжатия [54].

Эти работы в корне изменили подход к интерпретации изотерм сжатия, показав, что как для характеристики фаз, так и для прогнозирования их структуры нельзя использовать конкретные значения площадей, занимаемых молекулой в монослое, не учитывая их изменения в зависимости от температуры и длины цепи молекулы. Так, Харкинс [13], выделяя в конденсированном состоянии три фазы, характеризовал их в первую очередь сжимаемостью. Жидкоконденсированная фаза L_2 или L_c отвечает нижнему линейному участку на изотермах сжатия кислот и спиртов. Перегиб на кривых $\pi - S$ означает переход фазы L_2 в фазу S (твердую). В монослоях спиртов в зависимости от температуры фаза L_2 переходит либо в фазу S , либо в фазу LS (сверхжидкую). Причем площадь на молекулу фазы S менее $0,1998 \text{ nm}^2$, площадь на молекулу фазы LS $0,202-0,205 \text{ nm}^2$. При низких температурах наблюдается переход $L_2 \rightarrow S$, который Харкинс характеризует как фазовый переход второго рода. С повышением температуры реализуется переход $L_2 \rightarrow LS$, который может быть как первого, так и второго рода (при более высокой температуре). В области высоких давлений возможен переход $LS \rightarrow S$.

Следует обратить внимание на две часто встречающиеся ошибки в обозначении фаз на изотермах сжатия. Например, рассматривая кривые $\pi - S$, состоящие из двух линейных участков, считают, что нижний участок соответствует жидкому состоянию, а верхний — твердому. Фазу L_2 Харкинс называет жидкокристаллической, а фазу S твердой. Однако он считает, что это название условно, так как можно измерить ее вязкость.

Изменение вязкости с увеличением давления и длины цепи молекулы для монослоев жирных кислот и спиртов рассмотрено в работе [55]. В области давлений, отвечающих точке перегиба на изотерме сжатия, наблюдается резкое увеличение вязкости. В то же время на примере монослоев цетилового спирта А. Трапезников [48, 49] показал, что в зависимости от температуры монослой на протяжении всей изотермы сжатия проявляет либо упругие, либо вязкие свойства.

Второй ошибкой является использование для обозначения фаз в монослоях различных веществ символа LS , который в ряде случаев трактуется как жидкотвердое состояние. В действительности же фаза LS была выделена Харкинсом только

в монослоях спиртов. Своим названием — сверхжидкая, она обязана аномальному поведению вязкости, наблюдающемуся при ее образовании в области перегиба изотермы сжатия. В определенном интервале температур наблюдалось уменьшение вязкости с ростом давления. Кроме того, наблюдалось увеличение вязкости с ростом температуры в области высоких давлений [53]. А. Трапезников [56] также наблюдал аномальное поведение монослоев октадеканола. В интервале температур $17-21^{\circ}\text{C}$ с увеличением давления вязкость сначала росла, а затем уменьшалась, проходя через минимум в области перегиба изотермы сжатия.

Подробно связь между механическими свойствами монослоев и изотермами сжатия рассмотрена в работе [57], где измерялась релаксация сдвиговых напряжений на разных участках кривой $\pi - S$ для монослоев спиртов C_{18} , C_{20} , C_{22} . Доказательством существования твердой фазы являлось наличие модуля сдвига. Монослои октадецилового спирта становились твердыми выше точки перегиба на изотерме сжатия. Монослои спиртов C_{20} и C_{21} вели себя странным образом: до точки перегиба они имели свойства твердого тела, затем в точке перегиба становились жидкими, причем спирт C_{20} так и оставался жидким до момента разрушения, а спирт C_{21} выше точки перегиба становился твердым. Монослои спирта C_{22} были твердыми на протяжении всей изотермы сжатия. Авторы статьи не интерпретируют полученные ими результаты.

Следует отметить, что комплекс проблем, связанный в настоящее время с изучением реологии монослоев [8, с. 120], не позволяет рассматривать имеющиеся данные об их механических свойствах, как надежные.

Е. Стенхаден [58, 59] и М. Лундквист [60], идентифицируют фазовые переходы в монослоях только по перегибам на изотермах сжатия. При исследовании монослоев бегеновой кислоты в диапазоне температур $2,5-50,0^{\circ}\text{C}$ [58] и монослоев жирных кислот $C_{14}-C_{16}$, C_{18} , C_{20} , $C_{22}-C_{24}$, C_{29} при 15°C [60], помимо фаз L_2 , LS и S были выделены две новые фазы: L'_2 и CS (сверхтвердая). Результаты исследования монослоев разных веществ [59] показали, что на изотермах сжатия монослоев, молекулы которых имеют полярную группу с площадью поперечного сечения меньшей, чем у углеводородной цепи, всегда присутствуют фазы CS , S , LS . Отсюда был сделан вывод, что присутствие этих фаз связано с различной упаковкой углеводородных цепей.

Представленный экспериментальный материал дает все основания считать, что взаимодействие углеводородных цепей является определяющим в формировании изотерм сжатия кислот и спиртов. Доказательством этого утверждения служат полученные нами результаты сопоставления плотности упаковки углеводородных цепей в монослое с плотностью упаковки молекул в объемных фазах парафинов [28, 30].

На изотермах сжатия жирных кислот и спиртов через точки $S_{\text{пл}}^*$, S_H^* и S_{TR}^* проведены вертикальные линии, которые делят изотермы сжатия на участки, соответствующие по плотности упаковки углеводородных цепей различным объемным фазам. Надо отметить, что при $S < S_{\text{пл}}^*$ плотность упаковки углеводородных цепей в монослое соответствует плотности упаковки молекул в твердых парафинах. Следовательно, монослои, у которых площадь, занимаемая молекулой, меньше $S_{\text{пл}}^*$, можно рассматривать как твердые. Изотермы сжатия спиртов практически полностью лежат в интервале $S_{\text{пл}}^* - S_{TR}^*$, в то время как у монослоев кислот подъем изотермы сжатия начинается при $S > S_{\text{пл}}^*$, что обусловлено, по-видимому, взаимодействием карбоксильной группы с водой.

На рис. 6, 7 видно, что с увеличением длины цепи и понижением температуры происходит смещение точки перегиба от линии S_H^* к линии S_{TR}^* . Резкое уменьшение сжимаемости монослоя, наблюдающееся в диапазоне площадей $S_{H}^* - S_{TR}^*$, указывает на образование в монослое при этих значениях S плотной упаковки молекул. Однако способ упаковки молекул, а, следовательно, и тип образующейся фазы зависят от подвижности молекул, которая, в свою очередь, зависит от длины цепи молекулы и температуры. Колебательные движения, совершаемые углеводородными цепями с 16—18 атомами углерода, не позволяют им образовывать более плотную упаковку, чем гексагональная. С увеличением длины цепи молекулы и уменьшением температуры становятся менее подвижными молекулы в монослое, что и создает условия для образования TR -фазы. Появление в монослое участков с упаковкой молекул, характерной для TR -фаз, приводит к переходу от H -фазы к TR -фазе, который наблюдается на изотермах сжатия бензеновой кислоты (см. рис. 6) в виде небольшого плоского участка при высоких давлениях. Изотермы сжатия кислот C_{24} и C_{26} при 15°C и C_{22} при 8°C состоят из одного практически вертикального участка, который проходит вблизи линии S_{TR}^* . По-видимому, взаимодействие между углеводородными цепями этих молекул настолько велико, что делает возможным образование TR -фазы уже при низких давлениях.

Приведенные данные показывают, что монослой по мере сжатия претерпевает те же полиморфные превращения, что и парафины по мере снижения температуры. Можно также сделать вывод о существовании двумерного кристаллического состояния в монослое [28]. Сомнения по этому поводу высказывались ранее Е. Лифшицем [19]. Наиболее вероятным состоянием конденсированных монослоев он считает жидкокристаллическое состояние, но в то же время указывает, что небольшие участки с кристаллической структурой могут быть вкраплены в жидкокристаллическую fazу. В последнее время использова-

ние синхротронного рентгеновского излучения позволило исследовать структуру монослоя, находящегося на поверхности жидкости [25, 61]. Полученные результаты подтвердили сделанные нами выводы. От монослоев стеарата свинца, лигноцериновой кислоты [61] и монослоя фосфолипида были получены дифракционные рефлексы, указывающие на присутствие в монослое двумерной кристаллической структуры.

Как было показано выше, при определенном давлении монослоя в нем образуется плотная упаковка молекул, тип которой зависит от строения молекулы и условий эксперимента. Остается невыясненным вопрос, что представляет собой монослой до и выше этого давления. Одни авторы работ [62] считают, что сплошной монослой образуется в начале подъема

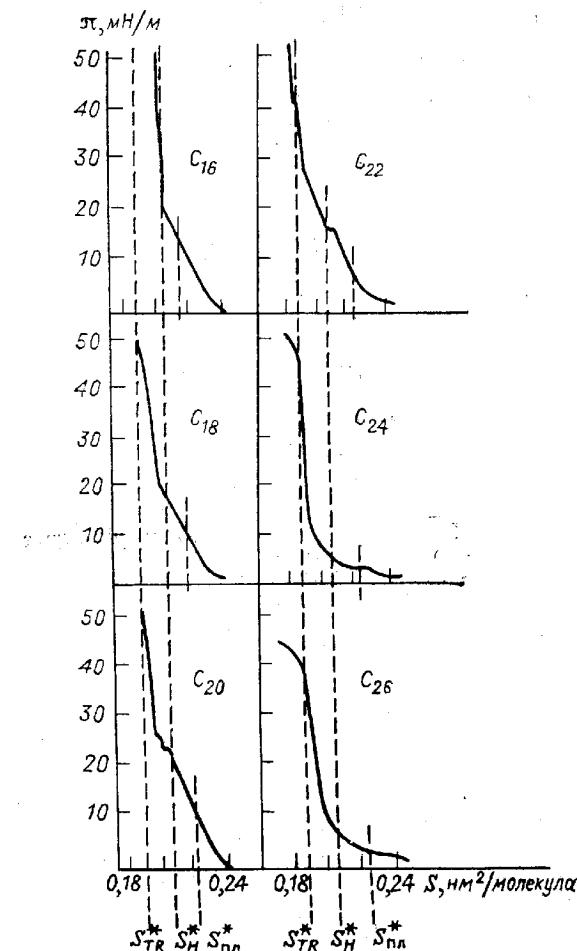


Рис. 6. Изотермы сжатия монослоев жирных кислот с различной длиной цепи на растворе 0,01 н. HCl при 15°C [62]

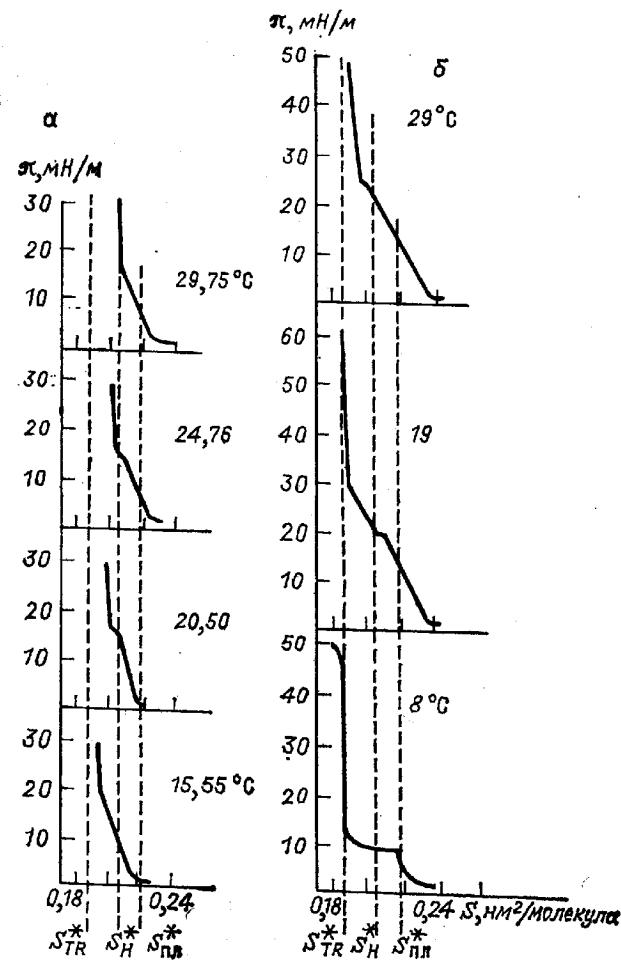


Рис. 7. Изотермы сжатия монослоев эйкозанола (а) [52] и бегеновой кислоты (б) при различных температурах [60]

изотермы сжатия, другие [11, 63] — что при низких давлениях монослои состоят из отдельных «островков» молекул, которые объединяются при более высоких давлениях. Исследования кинетических зависимостей монослоев $\pi - \tau$ при $S = \text{const}$ (τ — время) [64—68] и $S - \tau$ при $\pi = \text{const}$ [69] позволили сделать вывод, что в монослое по мере сжатия идет процесс образования и роста зародышей объемной фазы, что обусловливает нестабильность монослоя после прекращения сжатия.

Чтобы охарактеризовать монослои на разных стадиях сжатия, мы проследили изменение кинетических зависимостей по мере роста давления монослоя и сопоставили эти изменения с изотермами сжатия [30]. Были исследованы монослои стеари-

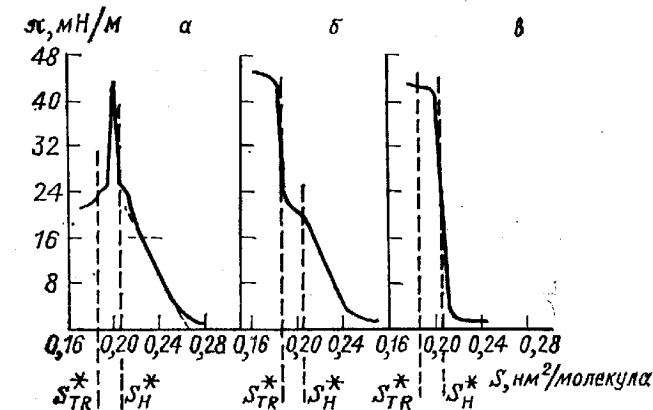


Рис. 8. Изотермы сжатия монослоев стеариновой (а), лингнозериновой (б) кислот и стеаратов свинца (в) при 23 °С.
Состав раствора — «подкладки»: а — 0,01 н. HCl, pH=2; в — $3 \cdot 10^{-5}$ M Pb (NO₃)₂, pH=6,0
Скорость сжатия, $\text{nm}^2/(\text{молекула} \cdot \text{мин})$: а, б — 0,0132; в — 0,006. $\pi \pm 0,05 \text{ mN/m}$. $S \pm 1,3\%$

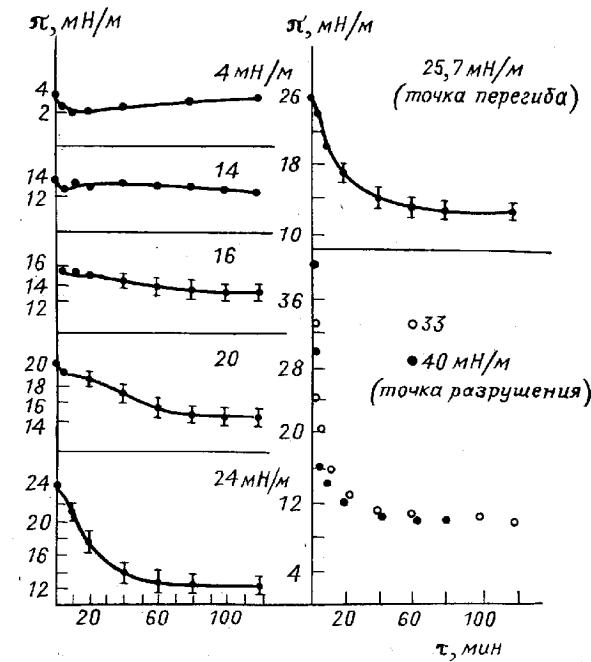


Рис. 9. Зависимости $\pi - \tau$ при $S = \text{const}$ для монослоев стеариновой кислоты

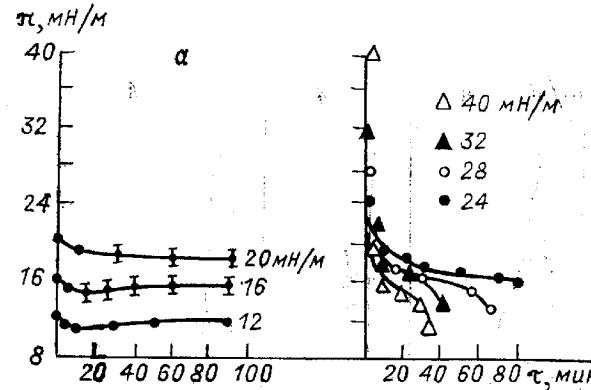


Рис. 10. Зависимости $\pi - \tau$ при $S = \text{const}$ для монослоев лигноцериновой кислоты (а) и стеарата свинца (б)

новой, лигноцериновой кислот и стеарата свинца, отличающиеся изотермами сжатия (рис. 8). Для монослоев стеариновой кислоты значение площади на молекулу в точке перегиба близко к значению S_H^* . Перед точкой перегиба наблюдается небольшое увеличение сжимаемости, за которым следует резкое возрастание давления. После достижения максимального значения оно резко падает до давления, соответствующего точке перегиба, а затем скорость падения давления уменьшается. У монослоев лигноцериновой кислоты при давлении 20,2 мН/м и площади на молекулу, соответствующей S_H^* , наблюдается плоский участок, затем давление плавно растет и вертикальный участок изотермы проходит вблизи линии S_{TR}^* . После разрушения монослоя его давление резко не падает, а колеблется около постоянного значения. Резкий подъем давления при сжатии монослоя стеарата свинца и существование плоского участка в области разрушения указывает на образование в монослое наиболее плотной упаковки молекул типа TR , несмотря на то, что подъем давления начинается при площади, соответствующей упаковке H -фазы. По-видимому, это связано с жесткостью монослоя стеарата свинца, затрудняющей достижение плотной упаковки молекул в монослое.

Кривые давление — время стеариновой кислоты показывают постепенное уменьшение стабильности монослоя с ростом дав-

Рис. 11. Зависимости $S_\tau / S_{\tau_0} - \tau$ при $\pi = \text{const}$ для монослоев стеариновой (а), лигноцериновой (б) кислот и стеарата свинца (в)

ления до точки перегиба на изотерме сжатия (рис. 9). Монослои лигноцериновой кислоты более стабильны в этом интервале давлений (рис. 10). Однако выше точки перегиба для стеариновой и лигноцериновой кислот скорость падения давления резко возрастает, что свидетельствует об интенсивном разрушении монослоя. Для монослоев стеарата свинца резкое увеличение скорости падения давления наблюдалось при давлении 35—40 мН/м. Отличие кривых давление — время монослоев стеариновой кислоты от соответствующих кривых лигноцериновой кислоты и стеарата свинца отражает существование разных твердых фаз в этих монослоях.

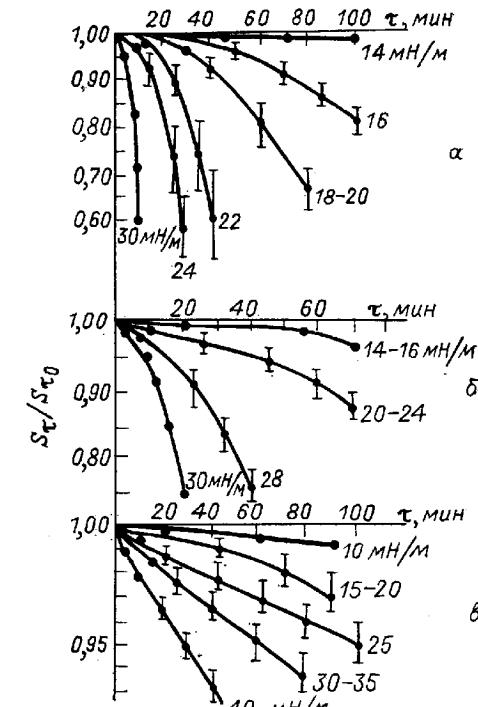
На рис. 11 представлены кривые площадь — время, где S_{τ_0} — площадь, приходящаяся на молекулу в монослое в момент прекращения сжатия, S_τ — площадь, приходящаяся на молекулу в монослое, по истечении времени τ . Для монослоя стеариновой кислоты при давлении 14 мН/м и монослоев стеарата свинца при давлениях 10 и выше 25 мН/м, полученные кривые описываются уравнением:

$$\ln S_\tau / S_{\tau_0} = -\alpha \tau, \quad (2)$$

где α — коэффициент, определяемый по уравнению (2) для монослоев стеариновой кислоты и стеарата свинца:

	$\pi, \text{мН/м}$	$\alpha \cdot 10^{-4}, \text{мин}^{-1}$
Стеариновая кислота	14	$1,1 \pm 0,1$
Стеарат свинца	10	$0,78 \pm 0,02$
	25	$4,5 \pm 0,8$
	30—35	$7,7 \pm 1,0$
	40	$18,0 \pm 10,0$

Для монослоев стеариновой кислоты в интервале давлений 16—22 мН/м уравнение (2) выполняется лишь в начальный период времени. Протяженность линейного участка сокращается



с увеличением давления от 30 мин при 16 мН/м до 10 мин при 22 мН/м. Дальнейший ход кривых $S_{\tau}/S_{\tau_0} - \tau$ подчиняется уравнению:

$$\ln S_{\tau}/S_{\tau_0} = -\beta\tau^2, \quad (3)$$

где β — коэффициент, определяемый по уравнению (3) для монослоев различных веществ:

	$\pi, \text{ мН/м}$	$\beta \cdot 10^{-5}, \text{ мин}^{-2}$
Стеариновая кислота	16	$2,0 \pm 0,4$
	18—20	$5,4 \pm 0,8$
	22	$14,0 \pm 4,8$
	24	$63,0 \pm 8,0$
	30	$370,0 \pm 10,0$
Лигноцериновая кислота	16	$0,8 \pm 0,3$
	20—24	$1,8 \pm 0,4$
	28	$18,0 \pm 4,0$
Стеарат свинца	30	$60,0 \pm 7,0$
	15—20	$0,36 \pm 0,07$

При давлениях 24 мН/м и выше линейный участок, отвечающий уравнению (2), исчезает и они полностью описываются уравнением (3). Это же уравнение применимо для монослоев лигноцериновой кислоты при давлениях 16—30 мН/м и для монослоев стеарата свинца при 15—20 мН/м.

Идущие в монослое процессы образования и роста зародышей объемной фазы описываются соответственно уравнениями (2) и (3) [69]. Структурам растущих зародышей объемной фазы посвящена работа [70].

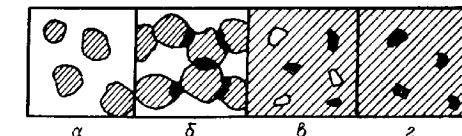
Полученные нами результаты показывают, что с увеличением времени наблюдения и с ростом давления происходит изменение механизма разрушения монослоя.

При одинаковой величине поверхностного давления наблюдается увеличение стабильности монослоев в последовательности: стеариновая кислота, лигноцериновая кислота, стеарат свинца. В монослоях стеарата свинца при давлении 25 мН/м и выше преобладает процесс образования зародышей объемной фазы. Учитывая жесткость этих монослоев, можно предположить, что при высоких давлениях идет интенсивное разрушение монослоя, связанное с его «растрескиванием».

Мы предполагаем, что при низких давлениях монослой состоит из отдельных твердых «островков» молекул (рис. 12, а). Уменьшение стабильности монослоя в области давлений 16—20 мН/м обусловлено соприкосновением «островков» при сжатии монослоя (рис. 12, б). Небольшое изменение наклона изотермы сжатия стеариновой кислоты, по-видимому, также отражает начало объединения «островков», т. е. образование сплошного монослоя. С этого момента увеличивается вероятность выталкивания молекул из монослоя и образование в нем агрегатов объемной фазы. С увеличением давления уменьшается площадь «пустот» в монослое, возрастают число молекул, перешедших в объемную фазу вследствие образования и роста зароды-

Рис. 12. Изменение однородности монослоя по мере его сжатия:

□ — чистая поверхность раствора; ■ — поверхность, занятая молекулами монослоя; ▨ — поверхность, занятая агрегатами объемной фазы



шей объемной фазы (рис. 12, в). В то же время число этих молекул не настолько велико, чтобы повлиять на значение посадочной площадки молекулы. Дальнейшее сжатие приводит к резкому увеличению содержания объемной фазы в монослое, т. е. к его интенсивному разрушению (рис. 12, г).

Островки нерастворимого ПАВ на поверхности воды представляют собой малоисследованные образования. Для их изучения можно воспользоваться изотермами поверхностного давления Адама [6, с. 65—68], на которых участок, параллельный оси абсцисс, при низких поверхностных давлениях ($\pi < 1 \text{ мН/м}$), соответствует островкам ПАВ на воде. Затем изотерма переходит в криволинейную, соответствующую газообразному участку. Точка перехода, полученная Адамом, — концентрация двумерной ассоциации, т. е. образования островков (эти данные приведены в табл. 11 книги [6]). Обратная величина концентрации двумерной ассоциации есть площадь, приходящаяся на моль в монослое $S_{\text{гм}}$ (рис. 13).

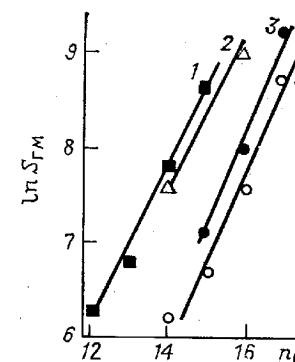
Данные, представленные на рис. 13, описываются формулой [71]:

$$S_{\text{гм}} = z \cdot \exp \left(\frac{\Delta G_{\text{гм}}^{\text{CH}_2 n_c}}{RT} \right),$$

где $\Delta G_{\text{гм}}^{\text{CH}_2}$ — инкремент свободной энергии ассоциации в островки на один атом углерода, т. е. стандартная свободная энергия взаимодействия алифатической цепи на один атом углерода.

По данным рис. 13 были определены $\Delta G_{\text{гм}}^{\text{CH}_2}$ для кислот — 2,0, спиртов — 1,9, нитрилов и сложных эфиров — 2,1 кДж/моль. Стандартная свободная энергия взаимодействия алифатической цепи в жидкости при нормальной температуре на одну CH_2 -группу составляло [11] $\Delta G_{\text{гм}}^{\text{CH}_2} = 2,5 \text{ кДж/моль}$. Отношение

$\Delta G_{\text{гм}}^{\text{CH}_2}/\Delta G_{\text{гм}}^{\text{CH}}$ = 0,8, т. е. оно равно отношению работы адсорбции в системе жидкость — газ на начальном участке изотермы поверхностного натяжения и в насыщенном адсорбционном слое ($2,8/3,5 = 0,8$). Отсюда можно сделать вывод, что плотности



17*

Рис. 13. Зависимость площади, приходящейся на моль ПАВ в точке образования островков $S_{\text{гм}}$, от числа атомов углерода в алифатической цепи n_c для гомологических рядов:
1 — карболовые кислоты; 2 — спирты; 3 — нитрилы
4 — сложные эфиры

молекул ПАВ в островках и в адсорбционном слое растворимых ПАВ на начальном участке изотермы поверхностного напряжения равны. Из сопоставления инкрементов свободной энергии можно сделать вывод о плотности молекул в островках. Было показано [11], что для реальных молекул межмолекулярное расстояние может характеризоваться свободным объемом в жидкости V_c и зависимость межмолекулярного взаимодействия от V_c выражается формулой $\Delta G = a/V_c^{0.5}$, где a — постоянная. Отсюда изменение межмолекулярного расстояния будет характеризоваться $V_0'/V_c'' = (\Delta G''/\Delta G')^2$. Тогда изменение свободного объема в островках по сравнению с жидкостью составит $V_c''/V_c^m = (2/2,5)^2 = 0,64$.

Представленный материал вносит ряд дополнений и уточнений в характеристику агрегатного состояния монослоев, данную ранее [11]. Показано, что переход от жидкокрастворенного монослоя к конденсированному является аналогом перехода жидкость — твердое тело для парафинов. В области перехода монослой состоит из «островков» твердой фазы в жидком монослое. Определена область существования твердых монослоев и показана возможность существования в монослое двумерной кристаллической структуры. Изменение кинетических зависимостей по мере роста давления монослоя является косвенным доказательством существования «островков» твердой фазы при низких давлениях и характеризует процесс разрушения монослоя с ростом давления. Твердый монослой представляет собой двумерный поликристалл.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Блинов Л. М./Усп. хим. 1983. Т. 52. С. 1263—1300.
2. Рамбиди Н. Г., Замалин В. М./Поверхность: физика, химия, механика. 1986. № 8. С. 5—30.
3. Roberts G. G./Adv. in Physics. 1985. V. 34. P. 475—512.
4. Peterson I. R./J. Mol. Electron. 1987. V. 3, № 3. P. 103—111.
5. Barraud A./J. Chim. Phys. Phys-Chim. Biol. 1987. V. 84, № 9. P. 1105—1111.
6. Адам Н. К. Физика и химия поверхности: Пер. с англ./Под ред. А. С. Ахматова. М.: ОГИЗ, 1947. 552 с.
7. Gaines G. L. Jr. Insoluble Monolayers at Liquid—Gas Interfaces. New York e. a.: Interscience, 1966. 386 p.
8. Адамсон А. Физическая химия поверхностей: Пер. с англ./Под ред. З. М. Зорина и В. М. Муллера. М.: Мир, 1979. 568 с.
9. Абрамзон А. А./ЖФХ. 1978. Т. 52, № 4. С. 928—932.
10. Абрамзон А. А., Абрамова Н. В./ЖФХ. 1975. Т. 49, № 2. С. 416—421.
11. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л.: Химия, 1981. 304 с.
12. Мурашов И. А., Кольцов С. И., Абрамзон А. А./ЖПХ. 1980. Т. 53, № 7. С. 1494—1498; 1980. Т. 53, № 8. С. 1768—1771.
13. Harkins W. D. The Physical Chemistry of Surface Films. New York: Reinhold Pbl., 1952. 413 p.
14. Dervichian D. G. The Chemistry of Fats and Other Lipids. V. 2. London: Intr. Press, 1954. 193 p.
15. Joly M./J. Coll. Sci. 1950. V. 5, № 1. P. 49—70.
16. Cadenhead D. A., Müller-Landau F., Kettner B./Ordering Two Dimensions. Proc. Inf. Conf. New York e. a., 1980. P. 73—78.
17. Albrecht O., Gruter H., Suckmann E./J. Phys. 1978. V. 39, № 3. P. 301—313.
18. Phillips M. C., Chapman D./Biochim. Biophys. Acta. 1968. V. 163, № 3. P. 301—313.
19. Лицшиц Е./ЖЭТФ. 1944. Т. 14, № 1. с. 20—43.
20. Baret I. F./Prog. Surf. Membr. Sci. 1981. V. 14. P. 292—351.
21. Baret I. F., Bois A. G., Dupin I. I., Firpo I. L./J. Coll. a. Interface Sci. 1982. V. 86, № 2. P. 370—376.
22. Поверхностно-активные вещества: Справочник/Под ред. А. А. Абрамзона и Г. И. Гаевого. Л.: Химия, 1979. 376 с.
23. Shulman I. H., Hughes A. H./Proc. Roy. Soc. 1932. V. A138, № 835. P. 430—450.
24. Adam N./Ibid. 1933. V. A143, № 848. P. 104—111.
25. Kjaer K., Als-Neilsen I./Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58, № 21. P. 2224—2227.
26. Авилов В. В., Никонаров Е. С./ЖЭТФ. 1984. Т. 87, № 8. С. 570—580.
27. Steinbakk H., Sucer Chr./Adv. in Coll. a. Interface Sci. 1980. V. 14. P. 43—65.
28. Абрамзон А. А., Голоудина С. И./Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1985. Т. 28, № 10. С. 28—31.
29. Абрамзон А. А., Голоудина С. И. Об агрегатном состоянии конденсированных монослоев на поверхности жидкости. М., 1985. 10 с. Деп. в ВИНИТИ 22.10.85. № 8084-B85.
30. Голоудина С. И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1986.
31. Китаигородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
32. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов./Под ред. В. М. Татевского. М.: Гостехиздат, 1960. 412 с.
33. Roland C. M., Zuckermann M. I., Georgallas A./J. Chem. Phys. 1987. V. 86, № 10. P. 5852—5858.
34. Müller A./Proc. Roy. Soc. 1927. V. A114, № 768. P. 542—561.
35. Langmuir I./J. Amer. Chem. Soc., 1917. V. 39. P. 1848.
36. Alexander A. E./Trans. Faraday Soc. 1941. V. 37, № 8. P. 426—437.
37. Alexander A. E./Proc. Roy. Soc. 1942. V. A179, № 979. P. 470—483.
38. Vold M. I./J. Coll. Sci. 1952. V. 7, № 2. P. 196—198.
39. Kipling I. I., Norris A. D./Ibid. 1953. V. 8, № 5. P. 547—551.
40. Fransis F., Piper S., Malkin T./Proc. Roy. Soc. 1930. V. 128A, № 87. P. 214—252.
41. Sydow E./Acta Chemica Scand. 1956. V. 10, № 1. P. 1—8.
42. Sydow E./Acta Cryst. 1955. V. 8, № 9—10. P. 557—560.
43. Abrahamson S., Sydow E./Ibid. 1954. V. 7, № 7—8. P. 591—592.
44. Dervichian D. G./J. Chem. Phys. 1939. V. 7, № 10. P. 931—948.
45. Heikkila R. E., Kwong C., Cornwell D. G./J. Lipid Research. 1970. V. 11, № 3. P. 190—194.
46. Harkins W. D., Boyd E./J. Chem. Phys. 1940. V. 8, № 1. P. 129—131.
47. Harkins W. D., Boyd E./Ibid. 1941. V. 45, № 1. P. 20—43.
48. Трапезников А. А./ЖФХ 1945. Т. 19, в. 4—5. С. 228—238.
49. Трапезников А. А./Там же. 1946. Т. 20, в. 1. С. 61—90.
50. Joos P./Bull. Soc. Chim. Belges. 1970. V. 79, № 5. P. 291—300.
51. Harkins W. D., Nutting G. C./J. Amer. Chem. Soc. 1939. V. 61, № 5. P. 1180—1187.
52. Harkins W. D., Copeland L. E./J. Chem. Phys. 1942. V. 10, № 5. P. 272—286.
53. Copeland L. E., Harkins W. D., Boyd G. E./Ibid. № 6. P. 357—365.
54. Deo A. V./Indian. J. Chem. 1964. V. 2, № 2. P. 43—51.
55. Fourt L., Harkins W. D./J. Phys. Chem. 1938. V. 42, № 7. P. 897—910.
56. Трапезников А. А./ДАН СССР. 1941. Т. 30, № 4. С. 319—324.
57. Miyano K., Abraham B. M., Ketterson J. B., Xu S./J. Chem. Phys. 1983. V. 78, № 7. P. 4776—4787.

58. Ställberg-Stenhagen St., Stenhagen E.//Nature. 1945. V. 156, № 3956. P. 239—240.
59. Stenhagen E.//Determination of organic structures by physical method. New York: Acad. Press. Inc., 1955, P. 325—368.
60. Lundquist M.//Suomen Kemists. 1963. V. 72, № 1. P. 14—27.
61. Kjear K., Als. Neilson I., Helm C. A. e. a.//Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58, № 21. P. 2228—2231.
62. Sheppard E., Bronson R.//J. Coll. a. Interface Sci. 1964. V. 19, № 8. P. 833—837; 1965. V. 20, № 7. P. 755—765.
63. Ries H. E., Kimball W. A.//Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity. 1957. V. 1. P. 75—82.
64. Rabinovich W., Robertson R., Mason S.//Can. J. Chem. 1960. V. 38, № 11. P. 1881—1890.
65. Sims B., Zografi G.//Chem. Phys. Lipids. 1971. V. 6, № 2. P. 109—120.
66. Sims B., Zografi G.//J. Coll. a. Interface Sci. 1972. V. 41, № 1. P. 35—46.
67. Gabriell G., Guarini G. G. T., Ferroni E.//Ibid. 1976. V. 54, № 3. P. 424—429.
68. Gabriell G., Guarini G. G. T., Batianin F.//Ibid. 1979. V. 69, № 2. P. 352—353.
69. Smith R. D., Berg J. C.//Ibid. 1980. V. 74, № 1. P. 273—286.
70. Никомаров А. С. Медленный коллапс монослоя на поверхности воды: Препринт. АН СССР. М.: Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау, 1988. 16 с.
71. Абрамзон А. А., Новоженец А. А.//ЖПХ. 1982. Т. 55, № 4. С. 775—780.

УДК 541.183.022

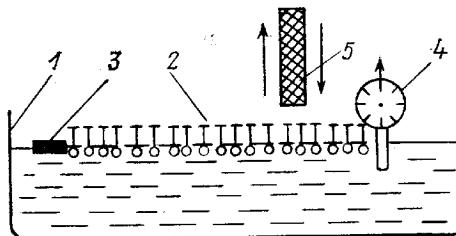
А. И. ЯНКЛОВИЧ *

РЕГУЛЯРНЫЕ МУЛЬТИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ПАВ — ПЛЕНКИ ЛЭНГМЮРА — БЛЮДЖЕТТ

Одним из наиболее важных достижений физической химии последнего года XIX в. были исследования лорда Релея [1], из которых стало ясно, что средняя толщина пленки прованского масла, нанесенного на поверхность воды, составляет около 1,6 нм (т. е. 16 Å). Учитывая, что основным компонентом данного масла являлся сложный эфир глицерина и олеиновой кислоты — триолеин, Релей впервые показал, что эта поверхностная пленка нерастворимого в воде вещества имеет толщину в 1 молекулу и ввел термин — «мономолекулярный слой» (МС). Дальнейшее интенсивное развитие экспериментальных и теоретических представлений о таких МС связано прежде всего с именем И. Лэнгмюра [2], который первым исследовал свойства МС индивидуальных химических веществ и сконструировал специальные весы для измерения зависимости давления π в МС от удельной площади A , приходящейся на 1 молекулу в этой пленке. Лэнгмюру [3] и его ученице К. Блоджетт [4, 5] принадлежит также разработка метода последовательного переноса МС с поверхности водного раствора на твердую подложку (рис. 1), позволяющего получать регулярные мультимолеку-

Рис. 1. Получение регулярной мультиструктурой методом Лэнгмюра — Блоджетт:

1 — ванна с раствором; 2 — монослой ПАВ; 3 — барьер; 4 — весы Лэнгмюра; 5 — твердая подложка



лярные структуры (MMC), за которыми в последнее время закрепилось общепринятое название «пленки Лэнгмюра — Блоджетт» (Л — Б).

Уникальные возможности этого метода долгое время не находили достойного применения, однако за последние 15 лет научный и практический интерес к нему неизмеримо возрос. Об этом говорят более тысячи публикаций, четыре специальных выпуска журнала Thin Solid Films*, три международных конференции и первая в нашей стране Всесоюзная школа «Лэнгмюровские пленки», 1988 г. Подобный научный «бум» несомненно связан с возможностью реализации на основе метода Лэнгмюра — Блоджетт идеи «молекулярного зодчества», т. е. построения трехмерных ансамблей с заранее заданными и регулируемыми на молекулярном уровне свойствами. Полученные таким образом MMC представляют широкий интерес как для фундаментальных исследований (физика двумерных систем, жидких кристаллов, органических полупроводников; моделирование биологических структур и т. д.), так и для прикладных областей (элементы микро- и оптоэлектроники, пленочные пиро- и пьезодатчики, различные сенсоры, преобразователи энергии, фото-, и электронорезисты высокого разрешения и т. п.). Весьма актуальна задача применения Л — Б пленок в МДП-системах с целью получения тонких качественных диэлектриков на полупроводниковых материалах, не имеющих собственных оксидов [6, 7]. В отличие от ряда других методов, которые могут привести к созданию нарушенного слоя на исходной поверхности в процессе формирования диэлектрика, нанесение Л — Б пленки не изменяет свойства подложки.

Другим примером широкого промышленного применения метода Лэнгмюра — Блоджетт являются MMC-анализаторы спектра рентгеновского излучения на основе солей длинноцепочечных (C_{16} — C_{30}) жирных кислот [8, 9]. В качестве подложки, на которую наносят MMC, используется кварц, слюда, оптическое стекло (как плоское, так и с различным радиусом кривизны для облегчения фокусировки рентгеновского луча). Нанесенный на эту подложку псевдокристалл — MMC обладает объемнопериодической структурой (рис. 2), в которой двойные слои ионов металла играют роль рассеивающих центров, а межплоскостное

* Thin Solid Films. 1980. V. 68, № 1; 1983. V. 99, № 1—3; 1985. V. 132—134; 1988. V. 159.