

О ПРИЧИНАХ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЭМУЛЬСИЙ

С. С. Воюцкий

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Устойчивость эмульсий, стабилизированных мылами	1237
II. Устойчивость обратных эмульсий	1248
III. Устойчивость эмульсий, стабилизированных веществами, не имеющими при- роды мыл	1252

Выяснению причин агрегативной устойчивости эмульсий посвящено множество работ, тем не менее до сих пор не существует единого мнения даже о причинах устойчивости классических эмульсий, стабилизированных обычными мылами. В настоящей работе сделана попытка на основании критического сопоставления накопленного экспериментального материала рассмотреть вопрос об устойчивости эмульсий и прийти в этом направлении к некоторым общим выводам.

I. УСТОЙЧИВОСТЬ ЭМУЛЬСИЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ МЫЛАМИ

Анализ научной литературы показывает, что если не принимать во внимание теорий, имеющих лишь исторический интерес и детально рассматриваемых в специальных монографиях¹⁻³, то агрегативная устойчивость эмульсий, стабилизированных мылами, интерпретируется обычно с двух точек зрения: либо с позиций так называемой физической теории устойчивости, предусматривающей наличие на поверхности глобул двойного электрического слоя, либо, исходя из существования вокруг глобул оболочки из стабилизатора, обладающей структурно-механическими свойствами. Обе концепции исходят из предпосылки об образовании адсорбционных оболочек, однако свойства и строение оболочек, а также сама причина устойчивости, согласно этим теориям, совершенно различны. Рассмотрим эти две теории отдельно.

Устойчивость эмульсий, как результат существования вокруг глобул двойного электрического слоя. Эта точка зрения на причины устойчивости эмульсий возникла из общих представлений об устойчивости коллоидных систем, развивавшихся еще в начале нынешнего столетия Гарди⁴. Согласно этой концепции, агрегативная устойчивость коллоидных и микрогетерогенных систем является следствием образования на поверхности частиц двойного электрического слоя из ионов, что обуславливает существование энергетического барьера, препятствующего сближению одноименно заряженных частиц на расстояния, где действуют интенсивные молекулярные силы притяжения. Такой слой, внешняя оболочка которого обычно имеет диффузный характер, возникает, как правило, на поверхности частиц в результате избирательной адсорбции одного из ионов электролита, присутствующего в системе. Представления эти были использованы для объяснения устойчивости разбавленных эмульсий еще Эллисом⁵ и Повисом⁶, а впоследствии стали широко применяться и для объяснения агрегативной устойчивости концентрированных эмульсий, стабилизированных мылами^{7,8}. В настоящее время с этих позиций предпочитают объяснять устойчивость эмульсий, стабилизированных ионогенными веществами, такие крупные ученые, как Кройт⁹, Фервей¹⁰, Овербек¹¹, Ван ден Темпель¹², Бехер¹³ и другие.

Убедительным доказательством правильности такого подхода является поведение стабилизированных мылами эмульсий при введении в них электролитов различной валентности. Соблюдение правила Шульце—Гарди в случае разбавленных эмульсий было показано еще Повисом⁶. В Советском Союзе к таким же выводам пришли Харин и Таккинг¹⁴.

Мартин и Герман¹⁵ показали, что правило Шульце—Гарди пригод- но и для эмульсий ксилола, стабилизированных олеатом натрия. Несколько позднее Ван ден Темпель¹², исследовавший устойчивость к действию электролитов прямых эмульсий, стабилизированных натриевыми солями эфиров сульфоянтарной кислоты, а также лауратом натрия, тоже нашел,

ТАБЛИЦА 1

*Критические толщины стабилизу-
ющих слоев δ и относительные эмуль-
гирующие способности различных
солей олеиновой кислоты*

Эмульгатор	δ , Å	Относительная эмульгирую- щая способ- ность
Олеат натрия	100	1
Олеат калия	50	2
Олеат рубидия	35	2,85
Олеат цезия	20	5,0

ТАБЛИЦА 2

*Значения порогов коагуляции (γ)
суспензий различных глин разными
катионами*

Катион	Са-глина		Н-глина	
	γ , ммоль/л	γ , % от значения γ для Na ⁺	γ , ммоль/л	γ , % от значения γ для Na ⁺
Na ⁺	4,5	100	2,7	100
K ⁺	3,0	66	1,5	55
Rb ⁺	1,9	42	1,2	44
Cs ⁺	1,2	26	0,7	25

что полученные им результаты находились в полном соответствии с пра- вилем Шульце—Гарди, согласно которому концентрация катиона, по- требная для обеспечения определенной скорости коагуляции золя с отри- цательно заряженными частицами, определяется в основном зарядом и в значительно меньшей степени специфической природой катиона. Воюц- кий и Панич¹⁶, изучавшие влияние электролитов на ζ -потенциал частиц синтетических латексов, стабилизированных солями нафеновых кислот, также наблюдали весьма резкое влияние валентности катиона на вели- чину порога коагуляции. По их данным, пороги коагуляции были в об- щем обратно пропорциональными шестой степени валентности катиона, что находится в согласии с формулой, выведенной Дерягиным и Ландау из физической теории устойчивости лиофобных золь и количественно уточняющей правило Шульце—Гарди.

Другим доказательством того, что причиной устойчивости эмульсий является двойной электрический слой, образующийся на поверхности углеводородных капелек, является обнаруженная Кремневым и Каган¹⁷ зависимость эмульгирующей способности мыл от природы их катиона. Эти авторы установили, что для прямых эмульсий, водная фаза которых представляла собою 0,32 N раствор олеатов различных щелочных метал- лов, критические толщины δ стабилизирующих слоев предельно концентри- рованных систем и относительная эмульгирующая способность соответ- ствующих мыл имеют значения, приведенные в табл. 1.

Относительные значения критических толщин слоев δ предельно кон- центрированных эмульсий, полученных при помощи олеатов с различными катионами, удивительно напоминают отношения порогов коагуляции, обусловленных этими же катионами в случае их введения в типичные лиофобные золи с отрицательно заряженными частицами^{9, 18}. Это видно, например, из сравнения данных табл. 1 с найденными Енни и Рейтемейе- ром (см. ¹⁸) значениями порогов коагуляции γ суспензий различных глин разными катионами, приведенными в табл. 2.

Наблюдающееся сходство проще всего объяснить общей причиной — увеличением сжатия двойного электрического слоя в результате возрас-

тания поляризуемости и уменьшения гидратации ионов с ростом их истинного радиуса. Конечно, полной корреляции здесь ожидать нельзя, вследствие всем известной малой точности определений γ и их плохой воспроизводимости.

То обстоятельство, что при увеличении истинного радиуса иона щелочного металла наблюдается уменьшение критической толщины стабилизирующего слоя и, параллельно, возрастание эмульгирующей способности, объясняется, конечно, увеличением адсорбции мыла (адсорбируемость мыл возрастает параллельно с их гидрофобностью, от натриевого мыла к цезиевому). В результате такой повышенной адсорбции плотность заряда на межфазной границе возрастает, и двойной электрический слой сохраняет способность препятствовать слипанию частиц при меньшей своей толщине.

Третьим аргументом в пользу того, что устойчивость эмульсий определяется электрическими силами отталкивания, может служить наличие у эмульсий, стабилизированных ионогенными веществами, изоэлектрической точки и возможность перезарядки их частиц. Для разбавленных эмульсий это было отмечено еще в работах Эллиса⁵ и Повиса⁶. Для натурального латекса те же зависимости были установлены Бельгравом¹⁹, Саррутом²⁰, Фуллертоном²¹, Родсом и Секаром²², а для синтетических латексов Воюцким с сотрудниками¹⁶. Во время перезарядки латекс проходит через изоэлектрическое состояние, и система может коагулировать. Во избежание этого перезаряжающий электролит надо добавлять к латексу возможно быстрее, а в латекс целесообразно предварительно вводить защитный коллоид. Латекс, частицы которого необходимо перезарядить, не должен быть слишком концентрированным. Как можно видеть, при перезарядке эмульсий должно соблюдаться все условия, при которых происходит перезарядка типичных лиофобных зольей. Следует отметить, что и изменение ζ -потенциала глобул латексов, являющихся идеальными моделями эмульсий, при изменении значения pH или введении в систему индифферентных электролитов, подчиняется закономерностям, характерным для типичных лиофобных коллоидов. Большой материал по этому вопросу приведен в нашем специальном обзоре²³.

Наконец, в пользу представлений о том, что устойчивость эмульсий, стабилизированных мылами, определяется наличием на поверхности глобул двойного электрического слоя, говорит тот примечательный факт, что эмульгирующая способность растворов мыл падает при достаточно больших концентрациях²⁴. В некоторых случаях эмульсии с применением высококонцентрированных растворов мыл вообще нельзя приготовить²⁵. Было показано также¹⁷, что с повышением концентрации мыла в эмульсии в небольшой мере понижается и дисперсность, а следовательно и устойчивость предельно концентрированных эмульсий. Подобное явление, конечно, связано со сжатием двойного электрического слоя вследствие высокой концентрации стабилизирующего электролита.

При рассмотрении устойчивости стабилизированных мылами эмульсий, исходя из допущения образования вокруг глобул двойного электрического слоя, возникает ряд вопросов. Эти вопросы сводятся в основном к следующим трем:

1. Почему эмульсиям не может быть придана устойчивость при помощи низкомолекулярных, неорганических электролитов, стабилизирующих обычные лиофобные золи?

2. Почему стабилизирующими свойствами не обладают соли низших жирных кислот? Если бы при стабилизации эмульсий все сводилось к образованию двойного электрического слоя, то соответствующим увеличением концентрации этих солей, способных в известной степени адсорбироваться на границе масло — вода, можно, казалось бы, получать устойчивые эмульсии.

3. Почему концентрирование эмульсий, например выпариванием, не приводит к стабилизации, в то время как такое повышение концентрации лиофобного золя обычно вызывает его коагуляцию?

Ответить на первый вопрос не представляет труда. Неорганические поляризующиеся ионы не могут адсорбироваться в достаточном для стабилизации количестве на неполярной поверхности углеводородных капелек. Небольшая адсорбция таких ионов на поверхности глобул может приводить только к приданию последним сравнительно незначительного электрического заряда, что и было обнаружено в известных опытах Эллиса и Повиса с разбавленными эмульсиями.

Ответ на второй вопрос заключается в том, что для достижения нужной для устойчивости эмульсии адсорбции концентрация сравнительно низкомолекулярных мыл в межглобулярной жидкости должна быть повышена настолько, что при этом уже будет происходить значительное сжатие двойного электрического слоя и разрушение эмульсии. Согласно Доннану²⁶, впервые предложившему подобное объяснение для низших гомологов ряда (до лаурата натрия), отсутствие заметной эмульгирующей способности связано с преобладанием коагулирующего действия ионов натрия, превышающего способность к эмульгированию и понижению поверхностного натяжения. Кроме того можно думать, что соли низших жирных кислот, молекулы которых имеют короткие углеводородные радикалы, вообще не обладают эмульгирующей способностью и действуют скорее как обычные электролиты. С этим вполне согласуются наблюдения Юрженко и Иванчева²⁷, подробно изучивших влияние добавок солей различных жирных кислот на эмульсионную полимеризацию. В то время как введение в систему солей жирных кислот с количеством углеродных атомов в цепи большим шести эквивалентно повышению концентрации эмульгатора, введение солей низших жирных кислот действует, наоборот, коагулирующим образом, приводя к увеличению среднего радиуса латексных глобул, а при значительной концентрации и к полной астабилизации системы.

Наконец, объяснение возможности концентрирования эмульсий сводится к тому, что соли высших жирных кислот, вследствие наличия у их молекул больших углеводородных радикалов, обладают огромной адсорбируемостью. Так, например, в эмульсиях каучука мыло почти целиком находится в адсорбированном состоянии на поверхности глобул²⁸. Таким образом, в дисперсионной среде даже концентрированной эмульсии будет находиться сравнительно мало мыла и, следовательно, ее ионная сила будет сравнительно небольшой, если, конечно, еще не достигнута насыщение адсорбционного слоя.

Кроме того, поскольку соли жирных кислот являются слабыми электролитами, в межглобулярной жидкости при повышении концентрации эмульсий будет происходить все в большей степени переход ионизированного мыла в молекулярное, не способное сжимать двойной электрический слой. В таких условиях повышение концентрации эмульгатора, происходящее при концентрировании эмульсии, не может сколько-нибудь существенно влиять на ее устойчивость.

Иначе обстоит дело при повышении концентрации типичных лиофобных золей. Стабилизирующие неорганические электролиты в лиофобном золе находятся в значительной степени в межмицеллярной жидкости. Кроме того, неорганические электролиты являются обычно сильными электролитами и, следовательно, с повышением концентрации золя неспособны изменять степени ионизации. Все это, конечно, должно приводить к коагуляции лиофобного золя при попытке его концентрирования.

Не исключена возможность и того, что хотя с повышением концентрации мыла в эмульсии двойной электрический слой и переходит в неионизированный слой, но последний достаточно гидратирован для обеспечения системе агрегативной устойчивости. Такое предположение вполне

вероятно, если учесть исключительную полярность карбоксильной группы, у которой водород заменен на атом щелочного металла. На гидратацию двойного электрического слоя, образованного молекулами мыла, после сжатия этого слоя до предела и на стабилизирующее действие возникшего таким образом полимолекулярного гидратного слоя, имеются указания в работах Дерягина^{29, 30}.

Конечно, приведенные соображения дают ответы на поставленные вопросы только в самом общем, качественном виде,— для количественного обоснования приведенных ответов нужны специальные исследования.

В последние годы правильность объяснения агрегативной устойчивости эмульсий присутствием на поверхности их глобул двойных электрических слоев была подвергнута экспериментальной проверке, сопровождаемой количественными расчетами сил, действующих между частицами.

Ван ден Темпель³¹ исследовал флокуляцию и коагуляцию эмульсий типа масло — вода в зависимости от концентрации введенного в нее 1:1-валентного электролита. Вычисление энергии отталкивания капелек масла исходной эмульсии показало, что между сближающимися поверхностями должен существовать обусловленный электростатическими силами потенциальный барьер, превышающий в несколько тысяч раз значение kT . Очевидно, энергии броуновского движения в этих условиях недостаточно для того, чтобы обусловить прямой контакт между поверхностями капелек и их коалесценцию. Поэтому при введении в эмульсию небольших количеств 1:1-валентного электролита происходит только флокуляция. Глобулы в такой флокулированной эмульсии разделены еще водной пленкой и находятся друг от друга на расстоянии по крайней мере 100 Å. Это отвечает на потенциальной кривой второму неглубокому минимуму, всегда имеющему место, если силы притяжения уменьшаются менее быстро с увеличением расстояния, чем силы отталкивания. Этот минимум расположен между 100 и 200 Å при примененной в работе Ван ден Темпеля концентрации электролитов. Более полному контакту частиц в этих условиях препятствует еще достаточно высокий потенциальный барьер электростатической природы. Коалесценция капелек наступает лишь при сравнительно больших концентрациях электролита в результате уменьшения толщины водной пленки и ее прорыва.

В своей работе Ван ден Темпель показал, что теория, принимающая во внимание только электростатическое отталкивание и ван-дер-ваальсовское притяжение, предусматривает гораздо более быстрое уменьшение толщины водной пленки с увеличением концентрации электролита, чем это соответствует опыту. Таким образом, результаты экспериментов указывают на наличие в дополнение к электростатическим силам еще отталкивательных сил иной природы, действующих на расстояниях между поверхностями глобул, меньших 125 Å. Автор считает возможным, что возникновение подобных сил обусловлено стерическими причинами.

Существенно, что еще раньше Дерягин и Титиевская²⁹, изучая влияние давления на толщину слоя раствора мыла между двумя пузырьками пены, также обнаружили существование сил отталкивания малого радиуса действия и явно неэлектростатического происхождения. Согласно Дерягину и Титиевской, как мы уже указывали выше, эти силы связаны с наличием на монослоях стабилизатора полимолекулярных гидратных оболочек. Совсем недавно Воропаева, Дерягин и Кабанов³² обнаружили наличие неэлектростатических сил отталкивания, объясняющихся образованием сальватных слоев на поверхности при приведении в контакт двух скрепленных платиновых нитей в растворах электролитов.

Большое значение для понимания причин устойчивости эмульсий имеет недавно опубликованная работа Шенкеля и Китченера³³. Работа эта была проведена с водной суспензией сферических частиц из поперечношитого полистирола диаметром 10 м, несущих на поверхности

сульфогруппы. По размеру и форме содержащихся в ней частиц, характеру дисперсной фазы и природе ионогенных групп, эта суспензия является хорошей моделью эмульсии, что отмечают и сами авторы. Конечно, в этом случае благодаря твердому состоянию дисперсной фазы при коагуляции отсутствует коалесценция, типичная для настоящих эмульсий.

В своей работе Шенкель и Китченер определяли условия обеспечивающие модельной суспензии устойчивость, медленную агрегацию и быструю агрегацию в растворах KNO_3 , CaCl_2 и LaCl_3 различной концентрации. Эти состояния суспензии авторы определяли по скорости ее седиментации, объему образовавшегося осадка и по его характеру. В соответствующих растворах определялись также значения ζ -потенциала частиц дисперсии при помощи микроэлектрофореза. Принимая во внимание, что для данной системы ψ_0 -потенциал приблизительно равен ζ -потенциалу, Шенкель и Китченер вычислили с учетом всех необходимых поправок энергию отталкивания двойных электрических слоев, а также ван-дер-ваальсово притяжение между частицами и построили соответствующие потенциальные кривые. Это позволило количественно проверить приложимость физической теории коагуляции к данному случаю. Не входя в подробности экспериментальной части этой обстоятельной работы, остановимся лишь на основных выводах, которые из нее следуют.

Действие электролитов на модельную суспензию оказалось удивительно сходным с действием электролитов на типичные коллоидные системы. Переход от стабильной суспензии к условиям медленной и затем к быстрой агрегации имел одинаковый характер. Для обоих случаев типично сильное влияние на систему валентности противоиона. Однако найденные кривые потенциальной энергии показывают, что частицы суспензии подвергаются весьма сильному отталкиванию друг от друга, если они сближаются на расстояние порядка 100 Å. Например, энергия отталкивания частиц на этом расстоянии в растворе KNO_3 с концентрацией, отвечающей началу медленной агрегации, должна составлять по крайней мере $1,2 \cdot 10^{-10}$ эрг. Поскольку средняя энергия броуновского движения частицы kT равна примерно $4 \cdot 10^{-15}$ эргов, энергетический барьер, препятствующий контакту частиц, равен при этих условиях минимум $3000 kT$. Следовательно, агрегация, отвечающая первому минимуму потенциальной кривой, в этом случае полностью исключается.

Согласно физической теории устойчивости лиофобных коллоидов, когда существует энергетический барьер между двумя коллоидными частицами, должен существовать и небольшой вторичный минимум на потенциальной кривой, отвечающей большим расстояниям. Это следует из того, что с расстоянием энергия ван-дер-ваальсовского притяжения падает по степенному закону, в то время как энергия электростатического отталкивания уменьшается экспоненциально. Для типичных коллоидных систем минимум очень неглубок по сравнению с kT и не имеет большого значения, исключая случаи, когда системы содержат палочкообразные или пластинчатые частицы, способные образовывать тактоиды и тиксотропные гели. Однако Фервей и Овербек специально отметили возможность агрегации, отвечающей второму минимуму на потенциальной кривой для грубых дисперсий.

Вторичный минимум обычно лежит на потенциальной кривой на расстоянии порядка 1000—2000 Å. На рис. 1 представлены потенциальные кривые для различных случаев, вычисленные согласно теории. Кривая *a* изображает изменения только одной энергии притяжения; кривая *b* характеризует изменение результирующей потенциальной энергии при критической концентрации; кривые *c* и *d* представляют результирующие кривые, соответствующие верхнему пределу области стабильности и нижнему пределу области быстрой коагуляции.

Теоретические кривые позволяют весьма удовлетворительно объяснить экспериментальные наблюдения. Во всей области стабильности отталкивание продолжает действовать на расстояние вплоть до 2000 Å и вторичный минимум слишком неглубок ($< 1 \text{ кТ}$) для того, чтобы вызвать объединение двух частиц в один агрегат. При критической концентрации минимум становится глубже и достигает 4 кТ , чего достаточно для объединения двух частиц. При таких условиях, конечно, всегда имеется возможность присоединения к агрегату и третьей приблизившейся частицы. С другой стороны, может также происходить и диссоциация частиц, образовавших пару. Это объясняет медленное протекание агрегации в этой области концентраций электролита. Наконец, при более высоких концентрациях KNO_3 имеется глубокая потенциальная яма ($V \approx -40 \text{ кТ}$ при 240 Å), из которой частицы не могут выбраться при помощи энергии одного теплового движения.

Шенкель и Китченер выдвигают два качественных наблюдения в защиту этой интерпретации. Во-первых, при оседании на стеклянную пластинку не слишком крупных частиц в 10^{-3} N растворе KNO_3 эти частицы продолжали совершать броуновское движение. Это указывает на то, что частицы не находились в непосредственном контакте со стеклом. В 10^{-2} N растворе броуновское движение уже не обнаруживалось, что служило прямым доказательством уменьшения расстояния между частицами и стеклом. Во-вторых, микроскопическое исследование суспензии показало, что осадки как в агрегированном, так и неагрегированном состоянии могут быть редиспергированы путем простого перемешивания. Это указывает на то, что частицы в осадке непрочно слиплись друг с другом.

Из всего сказанного следует сделать вывод, что устойчивость и агрегация модельных суспензий полистирола в растворе KNO_3 достаточно хорошо объясняется теорией, исходя из наличия на потенциальных кривых второго минимума.

Что касается опытов с растворами CaCl_2 и LaCl_3 , то в этом случае области критической концентрации отвечали меньшим концентрациям электролитов, чем концентрации, вычисленные согласно теории. Это расхождение авторы объясняют осложнениями, возникающими при применении для астабилизации системы поливалентных противоионов.

Устойчивость эмульсий как следствие структурно-механических свойств адсорбционного слоя. Возникновение этой теории устойчивости эмульсий явилось следствием той точки зрения, что высокоустойчивые коллоидные и микрогетерогенные системы с жидкой средой могут существовать только при наличии на поверхности частиц адсорбционно-сольватной оболочки, обладающей структурной вязкостью при малых градиентах скорости и представляющей собою структурно-механический барьер³⁴⁻³⁶. По этой теории к таким оболочкам следует отнести близкие к насыщению адсорбционные слои ориентированных поверхностно-активных молекул, образующих двухмерные кристаллоподобные структуры. Однако особенно сильным стабилизирующим действием, по этой теории, обладают коллоидные адсорбционные слои, являющиеся своеобразными пленочными студениями-лиогелями, сильно сольватированными дисперсионной средой и диффузно переходящими в межмицеллярную жидкость. К веществам, способным образовывать такие слои в гидрозолях,

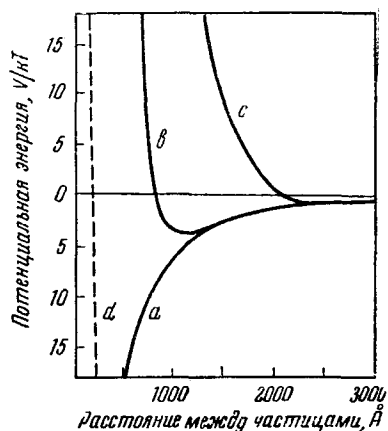


Рис. 1. Потенциальные кривые для различных случаев астабилизации суспензии полистирола³¹

относят белки, щелочные мыла и некоторые другие вещества с достаточно большими органическими ионами.

По Ребиндеру³⁷, стабилизирующее действие структурновязких (гелеобразных) адсорбционных слоев стабилизатора при столкновении частиц дисперсной фазы обуславливается тем, что высоковязкая прослойка между частицами во время столкновения не успевает выдавиться.

Ребиндер³⁸ считает, что структурно-механический фактор является наиболее сильным фактором стабилизации, носит универсальный характер и его использование неизбежно при получении высокоустойчивых, особенно концентрированных дисперсных систем (например, технических пен, эмульсий, суспензий).

Надо сказать, что прямых и неопровержимых доказательств применимости этой теории к объяснению устойчивости эмульсий, стабилизированных мылами, до последнего времени дано не было. Указания на возможность образования вокруг глобул эмульсии достаточно прочных, чаще всего полимолекулярных пленок из мыла, имеются во многих старых работах зарубежных исследователей³⁹⁻⁴³. Однако все эти утверждения не были достаточно убедительно обоснованы экспериментально. Из отечественных исследователей доказать возможность образования полимолекулярных слоев мыла вокруг глобул предельно концентрированных эмульсий* пытался Бромберг⁴⁴. Однако Кремнев и Соскин²⁵ указали на ряд существенных ошибок, допущенных Бромбергом при расчетах, что делает сомнительным полученные им результаты.

Объяснение устойчивости эмульсий наличием механически прочного адсорбционного слоя вокруг глобул встречает ряд непреодолимых трудностей. Прежде всего в настоящее время твердо установлено, что глобулы эмульсий, стабилизированных мылом, покрыты слоем эмульгатора, обычно далеким от насыщения Фишер и Гаркинс⁴⁵, как будто, первыми установили этот факт. Цвикер⁴⁶ приводит данные, из которых следует, что поверхность глобул синтетических латексов, стабилизированных мылами, покрыта стабилизатором всего лишь на 40—60%. К подобным же заключениям пришли Марон, Элдер и Улевич⁴⁷, а также Воюцкий и Панич⁴⁸, изучавшие адсорбцию стабилизатора на глобулах синтетических латексов. Ненасыщенность адсорбционных слоев на поверхности латексных глобул доказывается как расчетом площади на молекулу мыла в этих слоях, так и экспериментально: обычно к латексу надо добавить значительное количество мыла, прежде чем оно появится в неадсорбированном состоянии, что легко может быть определено по изменению поверхностного натяжения системы⁴⁹.

Особенно убедительные данные о неполном покрытии молекулами мыла глобул эмульсий приведены в многочисленных и весьма обстоятельных работах Кремнева с сотрудниками. В работе 1946 г.²⁴ показано, что площадь, занимаемая молекулой олеата натрия на поверхности глобулы предельно концентрированной эмульсии бензола в воде, составляет $\sim 100 \text{ \AA}$ (на самом деле значения площади, приходящиеся на одну молекулу стабилизатора, приводимые в работах Кремнева с сотрудниками, должны быть, вероятно, еще увеличены, поскольку они вычислялись исходя из предположения об адсорбции всего мыла, присутствующего в системе). Так как приведенная величина значительно превосходит площадь сечения карбоксила, Кремнев совершенно правильно считает, что на поверхности глобул эмульсий находятся сильно разреженные газовые слои молекул стабилизатора. В исследовании 1948 г.¹⁷, проведенном с олеатами различных щелочных металлов, Крем-

* В обычных, не слишком концентрированных эмульсиях, согласно Бромбергу, защитные пленки, состоящие из молекул мыла, мономолекулярны, а плотность улаковки отвечает конденсированному состоянию.

нев и Каган приходят к выводу, что «способность адсорбционного слоя к стабилизации не связана с плотностью упаковки и степени разреженности в нем». Исключение представляют только весьма разреженные покрытия, уже не обладающие стабилизирующей способностью. В этой же статье в качестве примера авторы указывают на то, что устойчивые эмульсии, стабилизированные олеатом, могут быть получены даже в том случае, когда молекулы стабилизатора на поверхности глобулы отвечает площадь в 258 Å. В более поздней работе 1951 г. Кремнев и Куйбина⁵⁰ на основании большого экспериментального материала приходят к выводу, что стабилизация эмульсий ненасыщенными слоями стабилизатора (олеата или стеарата триэтаноламина) не подлежит никакому сомнению. Наконец, в работе 1958 г. при интерпретации своих экспериментов Кремнев⁵¹ также исходит из положения, что стабилизация эмульсий совершается адсорбционными монослоями мыла. Только в одной работе Кремнев⁵² считает, что он установил наличие полимолекулярного слоя мыла на капельках эмульсии типа масло — вода. Однако этот случай относится к эмульсии, полученной путем эмульгирования в горячем растворе мыла расплавленного парафина. Есть все основания думать, что при повышенных температурах происходит растворение эмульгатора с расплавленной дисперсной фазе. В результате этого концентрация мыла в дисперсионной среде будет сильно занижена по сравнению с концентрацией мыла в исходном водном растворе, из которой Кремнев исходил при своих вычислениях толщины адсорбционного слоя. Понятно, что все это делает выводы Кремнева о полимолекулярности адсорбционного слоя в случае парафиновой эмульсии весьма сомнительными.

Как мы увидим ниже, Кремнев установил, что и в случае обратных эмульсий и эмульсий, полученных с применением неионогенного стабилизатора, адсорбционные стабилизирующие слои обычно весьма далеки от насыщения.

Далее, согласно общепризнанному мнению⁵³, дифильные молекулы расположены на границе масло — вода таким образом, что полярные или ионогенные группы обращены в воду, а углеводородные радикалы погружены в капельки эмульсии. Как правильно отмечают Кремнев и Куйбина⁵⁰, вряд ли можно себе представить, чтобы в ненасыщенных слоях дифильные молекулы располагались плашмя или под острым углом к поверхности, как это имеет место на границе раздела жидкость — газ. Иными словами, углеводородные радикалы молекул, находящихся на границе раздела фаз, должны быть растворены в углеводородной фазе. При этом, благодаря сольватации неполярных частей молекул мыла углеводородом дисперсной фазы, взаимодействие между молекулами эмульгатора, в отличие от случая когда мыло находится на границе раствор — воздух, должно быть минимальным. На это обстоятельство обращали внимание еще Гаркинс⁵⁴, а затем Адам⁵⁵ и Блейк и Лоуренс⁵⁶.

Состояние мыла в виде двумерного газа на поверхности раздела двух жидких фаз, независимо от длины углеводородной цепи, весьма убедительно показал Таубман с сотрудниками^{57, 58}.

Исходя из ненасыщенности слоя стабилизатора на поверхности глобул эмульсии, ориентации дифильных молекул на границе масло — вода и газообразности двумерного адсорбционного слоя очень трудно представить себе существование на поверхности капелек эмульсии студнеобразной пленки эмульгатора, обладающей механической прочностью и обуславливающей агрегативную устойчивость эмульсии. Именно эти соображения принудили Ленгмюра, а также Гаркинса⁵³ отказаться от взгляда на межфазный слой в эмульсиях, стабилизированных мылами, как на прочную полимолекулярную пленку и заставили их рассматривать его как мономолекулярный слой ориентированных дифильных молекул,

достигающий сплошности лишь в предельных условиях. Эти современные представления исключают, нам кажется, возможность объяснения устойчивости эмульсий при помощи представлений о структурно-механическом барьере. Несмотря на это, ряд исследователей придерживается подобного объяснения.

Особенно удивительно, что Кремнев, столь много сделавший для установления ненасыщенности адсорбционного слоя, покрывающего глобулы эмульсий, в некоторых своих работах^{50, 59} говорит о «гелеобразном состоянии» адсорбционных слоев, о «желатинировании сконцентрированного (за счет положительной адсорбции) на капельках стабилизатора с образованием двумерного геля» и т. д. Совершенно непонятны его утверждения и о том, что устойчивости эмульсии могут также способствовать слои известной толщины, образующиеся под поверхностью глобулы из растворенных в ней углеводородных радикалов молекул стабилизатора. Во-первых, такие слои не могут иметь сколько-нибудь заметных структурно-механических свойств из-за своей разреженности и сольватации углеводородных радикалов. Во-вторых, если бы подобные слои, расположенные под поверхностью глобулы, и обладали известной прочностью, то это не могло бы воспрепятствовать коагуляции, точно так же как не могут воспрепятствовать коагуляции высокие механические свойства дисперсной фазы в случае типичных лиофобных коллоидных систем с твердыми частицами.

Совсем недавно Орт и Брейтманн⁶⁰ на примере синтетических латексов с дисперсной фазой различной природы, стабилизированных разными катионактивными мылами, также показали, что площадь покрытия стабилизатором составляет от 44 до 70% всей поверхности латексных глобул. Весьма интересно также мнение Орра⁶¹, что даже при введении в систему избытка мыла, часть поверхности глобул может оставаться непокрытой стабилизатором. Последнее он объясняет тем, что при введении в латекс стабилизатора критическая концентрация мицеллообразования достигается всегда раньше, чем образование на поверхности глобул насыщенного мономолекулярного слоя стабилизатора. После же того, как достигнута критическая концентрация мицеллообразования в водной фазе, дальнейшее прибавление стабилизатора может приводить только к увеличению числа образующихся мицелл, а не к возрастанию количества молекулярно растворенного мыла, в равновесии с которым находится мыло, адсорбированное поверхностью. По Орру, критическая концентрация мицеллообразования всегда отвечает максимальной устойчивости латексов. Впрочем, справедливость этого положения была еще ранее показана на эмульсиях Кокбейном и Мак Мюлленом⁶². Очень важно, что к подобным выводам Орт пришел на основании опытов с латексами, дисперсная фаза которых имела самую различную природу. Это указывает на возможность приложения развитых им представлений и ко всем эмульсиям типа масло — вода.

Против объяснения устойчивости эмульсий образованием на поверхности глобул адсорбционных слоев, обладающих структурно-механическими свойствами, можно привести и ряд других доводов и соображений.

Во-первых, в отличие от исследований прежних лет, точные измерения Блекей и Лоуренса⁵⁶ и ряда других исследователей^{63, 64}, проведенные в самые последние годы, показали, что даже насыщенные слои поверхностно-активных веществ (за исключением разве сапона) на межфазной поверхности углеводород — вода не показывают структурной и вообще сколько-нибудь повышенной вязкости. Это полностью согласуется со всем сказанным выше о разреженности межфазных адсорбционных слоев и о сольватации их молекул. Между тем при наличии на межфазной поверхности адсорбционного слоя со структурно-механическими свойствами такая вязкость должна была быть обязательно обнаружиться.

Во-вторых, если бы молекулы эмульгатора образовывали на глобулах прочную гелеобразную пленку за счет энергетического взаимодействия или механического переплетения своих углеводородных радикалов, устойчивость эмульсий должна была бы возрастать с удлинением этих радикалов. Однако Кремнев и Куйбина⁶⁵ на примере прямых эмульсий, полученных с применением солей триэтаноламина и различных жирных кислот, показали, что эмульгирующая способность указанных стабилизаторов и устойчивость полученных эмульсий возрастают с увеличением длины цепи жирной кислоты только до 12 атомов углерода (что соответствует лаурату триэтаноламина). При дальнейшем удлинении углеводородного радикала молекулы стабилизатора его эмульгирующая способность и устойчивость эмульсии остаются неизменными или даже несколько снижаются. Аналогично этому Леви и Смирнов⁶⁶ нашли, что оптимальной эмульгирующей способностью обладают соли алкенилэтантарных кислот, содержащие от 10 до 16 атомов углерода в цепи, или соли алкилфосфиновых кислот с 7—9 атомами углерода в алкильном радикале. Уменьшение или увеличение углеводородных цепей приводит к снижению или полной потере эмульгирующего действия.

Такая зависимость, конечно, говорит против объяснения устойчивости эмульсий образованием на поверхности глобул прочного адсорбционного слоя, так как механические свойства этого слоя должны были бы особенно резко возрастать при большой длине цепей, когда взаимодействие между углеводородными радикалами увеличивается и возможность образования прочного двухмерного геля возрастает.

Зато подобная зависимость весьма понятна, если принять, что устойчивость эмульсий определяется действием двойного электрического слоя. Возрастание эмульгирующей способности эмульгатора и устойчивости эмульсии, наблюдающееся с удлинением углеводородной цепи до определенного предела, конечно, объясняется в этом случае понижением растворимости эмульгатора и отсюда его лучший адсорбируемость. Как показал еще Доннан²⁶, заметная адсорбция мыла на границе водный раствор — парафиновое масло начинается только с каприлата натрия и резко возрастает при переходе к лаурату. Уменьшение устойчивости эмульсии после того, как углеводородная часть молекулы мыла достигла оптимальных размеров, можно легко объяснить увеличением растворимости мыла в углеводородной фазе и уменьшением электрического заряда на поверхности глобулы.

В-третьих, как показал опыт, устойчивые эмульсии могут быть получены при помощи эмульгаторов, заведомо неспособных давать механически прочные адсорбционные пленки. Сюда относятся кристаллические некали (щелочные соли алкилнафталинсульфокислот), триэтаноламин и другие, достаточно распространенные стабилизаторы.

Наконец, в-четвертых, представлению о механическом защитном действии адсорбционных слоев противоречит поведение стабилизированных мылами эмульсий при добавлении к ним электролитов. При существовании на поверхности глобул студнеобразного слоя введение электролитов, как правило, способствующих гелеобразованию, должно было бы увеличивать толщину и плотность поверхностной пленки и этим самым повышать устойчивость эмульсии. На самом же деле введение электролитов приводит к коагуляции эмульсии, при чем эта коагуляция, как мы видели, обычно подчиняется правилу Шульце — Гарди.

В ряде работ была показана возможность повышения агрегативной устойчивости концентрированных эмульсий в результате тиксотропного структурирования дисперсионной среды⁶⁷⁻⁷⁰. Резкое повышение стабильности наблюдал, например, Кремнев⁷⁰ у эмульсий бензола, в водной фазе которых, помимо олеата натрия, содержался цетиловый спирт. Однако было бы неверно думать, что подобное явление имеет что-нибудь общее с действием структурно-механического фактора в том смысле, в

каком его понимают при объяснении устойчивости эмульсий. В цитированных работах устойчивость эмульсий определялась переходом всей системы в состояние тиксотропного геля, а не образованием на поверхности глобул гелеобразной адсорбционной оболочки, диффузно переходящей в дисперсионную среду. Правильность такой точки зрения подтверждается как увеличением седиментационной устойчивости подобных эмульсий, так и тем, что измерение площади, занимаемой молекулой эмульгатора на поверхности глобулы, и в этом случае, как указывает сам Кремнев, не оставляет никаких сомнений в мономолекулярности и даже значительной ненасыщенности адсорбционных слоев.

II. УСТОЙЧИВОСТЬ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Еще недавно было распространено мнение, что эмульсии типа вода — масло могут быть устойчивы только вследствие прочности межфазной пленки. Существование на поверхности их глобул двойного электрического слоя не допускалось, так как углеводородная фаза обладает малой диэлектрической проницаемостью и этим самым препятствует ионизации^{71, 72}.

Однако представление о наличии на поверхности глобул обратных эмульсий прочной адсорбционной пленки сильно поколеблено в результате изучения свойств этого слоя. Кремнев и Куйбина⁵⁰ на примере эмульсий воды в бензоле, полученных с применением олеата триэтаноламина в качестве эмульгатора, показали, что и обратные эмульсии стабилизируются весьма ненасыщенными адсорбционными слоями. Эти авторы считают даже, что в обратных эмульсиях степень разрежения адсорбционного слоя еще гораздо выше, чем в прямых. По их данным площадь, которую занимает молекула олеата триэтаноламина на поверхности капельки бензола в зависимости от концентрации стабилизатора равна от 130 до 210 Å. К аналогичным выводам Кремнев и Куйбина⁶⁵ пришли и в другой работе, в которой они приготавливали эмульсии воды в бензоле путем их стабилизации щелочными олеатами в присутствии электролитов.

С другой стороны, Фуосс и Краус⁷³ показали, что даже в неполярных маслах может происходить незначительная ионизация. Соли поливалентных металлов и органических кислот в углеводородных средах обычно показывают степень ионизации порядка 10^{-8} . Следовательно, в случае раствора такой соли в бензоле с концентрацией *ммолей/л*, ионная концентрация будет иметь значение порядка 10^{-10} *N*. При таких условиях двойной электрический слой будет, конечно, очень диффузным — расчеты показывают, что величина $1/\kappa$ в этом случае должна составлять несколько микрон. Отсюда, как указали Коельманс и Овербек⁷⁴, емкость двойного слоя в такой неполярной жидкости весьма невелика и нужен очень небольшой заряд для того, чтобы вызвать существование значительного поверхностного потенциала.

Коельманс и Овербек провели анализ того, может ли свободная энергия двойного электрического слоя в углеводородной среде обеспечить потенциальный барьер порядка $15 \kappa T$, потребный, согласно Фервею и Овербеку⁷⁵, для придания системе стабильности. При этом они приняли, что при низких ионных концентрациях изменение энергии отталкивания с расстоянием может быть приближенно выражено законом Кулона и что, в противоположность гидрозолям, где в результате экранирующего эффекта противоионов падение энергии отталкивания происходит гораздо более круто, отталкивающий потенциал падает с расстоянием в углеводородных средах относительно медленно. Комбинируя энергии электростатического отталкивания и ван-дер-ваальсовского притяжения по Гамакеру, они получили потенциальную кривую, имеющую

максимум $v_{\text{макс}}$. Высота этого максимума была мало чувствительной к тому, какое значение ван-дер-ваальсовой постоянной a было взято для расчета. Это обуславливалось сравнительно медленным понижением энергии отталкивания с расстоянием. В табл. 3 приведены данные для $v_{\text{макс}}$, вычисленные для $a=10^{-12}$ эрг и выраженные в единицах kT при комнатной температуре ($4 \cdot 10^{-14}$ эрг).

Несмотря на малый ζ -потенциал, системы с углеводородной средой и с частицами размером 1μ и более, могут быть стабилизированы в результате действия двойного электрического слоя. Это может быть отнесено за счет того, что отталкивание начинает играть свою роль на расстояниях, где притяжение еще не является сколько-нибудь существенным. В то же время незначительная величина энергии отталкивания, характерная для частиц с $r < 10^{-6}$ см, полностью исключает возможность стабилизации высокодисперсных олеозолой при помощи двойного электрического слоя.

Ван-дер Минне и Германи⁷⁶, изучая электрофорез суспензий в бензоле, нашли хорошую корреляцию устойчивости с результатами

электрофоретических измерений и прямыми опытами показали, что стабилизация суспензий в углеводородах может быть обусловлена наличием на поверхности частиц двойного электрического слоя.

Совсем недавно этот вопрос был снова детально исследован Алберсом и Овербеком¹¹. Опыты с эмульсиями воды в бензоле, стабилизированными олеатами и сульфонафтенатами различных поливалентных металлов, способными к ионизации в углеводородной среде, показали, что у таких эмульсий отсутствует корреляция между устойчивостью и флокуляцией, с одной стороны, и ζ -потенциалом капелек воды в бензоле, — с другой. Хотя для эмульсий, с частицами, имеющими радиус больше 1μ и ζ -потенциал выше 25 mV, энергетический барьер по теоретическим расчетам составляет свыше $15 kT$, этот барьер не смог воспрепятствовать разделению системы на дисперсионную среду и сливки и не исключил последующую флокуляцию и коалесценцию глобул. Таким образом, наблюдения, сделанные в этой работе, как будто противоречат цитированной работе Коельманса и Овербека⁷⁴. Альберс и Овербек объясняют это противоречие тем, что положение, развитое в работе⁷⁴, верно для весьма разбавленных суспензий и эмульсий, но неприменимо к более концентрированным эмульсиям, с которыми работали авторы, и во всяком случае к слою сливок. В обоих последних случаях силы притяжения между капельками воды, вызывающие сближение частиц, настолько велики, что при приближении глобул друг к другу, находящиеся на их поверхности со стороны бензола весьма подвижные сольватированные, отрицательно заряженные ионы легко расталкиваются, позволяя тем самым произойти коалесценции.

Альберс и Овербек в своей работе не только нашли, что с повышением ζ -потенциала глобул агрегативная устойчивость эмульсий типа вода — масло не возрастает, но установили даже явную обратную корреляцию между ζ -потенциалом и коалесценцией. Наличие такой зависимости они объясняют следующим образом.

Молекулы мыла при их адсорбции на межфазной поверхности ориентируются, конечно, таким образом, что неполярная часть находится в бензоле, а ионогенная головка погружена в водную фазу. При таких ус-

ТАБЛИЦА 3

Максимальное отталкивание как функция размера частиц r и поверхностного потенциала ζ

ζ , mV	$\frac{v_{\text{макс.}}}{kT}$		
	$r=10^{-4}$ см	$r=10^{-5}$ см	$r=10^{-6}$ см
25	13	—	—
35	26	1	—
50	62	4	—
75	152	11	—
100	256	20	1
150	662	54	4

ловиях происходит частичный гидролиз, причем степень этого гидролиза зависит от природы мыла. Нерастворимые в воде и бензоле продукты гидролиза накапливаются у межфазной границы в виде мелких частичек. Благодаря их в общем углеводородному характеру они лучше смачиваются бензолом, чем водой и поэтому находятся большей своей частью в углеводородной внешней среде, стабилизируя тем самым эмульсию вода — масло чисто механическим путем (о стабилизации эмульсий бронею из крупинок см. ниже). Чем в большей степени прошел гидролиз, тем, естественно, ниже ζ -потенциал на межфазной границе. Отсюда

понятна обратная корреляция между величиной ζ -потенциала и стабильностью эмульсий, найденная в работе Альберса и Овербека.

В следующей своей работе Альберс и Овербек¹¹ детально исследовали причину того, почему наличие вокруг капелек эмульсий вода — масло достаточно высокого (свыше 15 кТ) энергетического барьера электростатического происхождения не препятствует флокуляции этих систем. Авторы показали, что вследствие дальнего действия электрических сил в системах с углеводородной внешней фазой необходимо отрешиться от расчетов сил отталкивания только между двумя соседними частицами. Поведение эмульсии типа вода — масло можно понять лишь принимая во внимание взаимодействие между большим числом частиц. Свои рассуждения Альберс и Овербек строят следующим образом. В системе, в которой непрерывной фазой является вода, толщина двойного электрического слоя составляет всего $\sim 10^{-3} - 10^{-2}\text{ м}$, так что электростатические взаимодействия

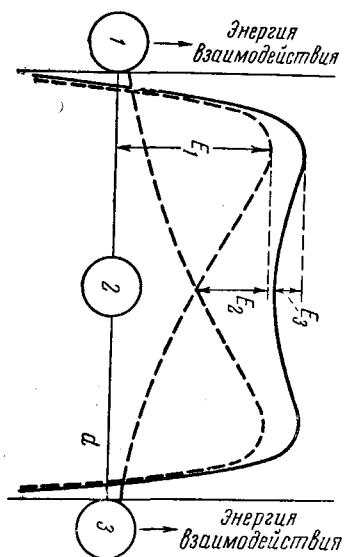


Рис. 2. Схема, поясняющая снижение энергетического барьера между частицами эмульсии типа вода — масло¹¹

могут наблюдаться лишь при весьма малых расстояниях между частицами. Потенциальная энергия заряженных частиц на расстояниях между частицами больше 10^{-2} м , таким образом, практически равна нулю.

Иначе обстоит дело в системе с непрерывной углеводородной фазой. В этом случае толщина двойного электрического слоя равна обычно нескольким микронам. Это толщина того же порядка, что и расстояние между глобулами в умеренно концентрированной эмульсии. Поэтому глобулы таких эмульсий, находясь в системе, уже обладают некоторой потенциальной энергией по сравнению с тем, если бы они находились на бесконечно большом расстоянии друг от друга. Следовательно, энергетический барьер в этом случае понижен и устойчивость в отношении флокуляции также должна быть пониженной. Этот эффект был указан еще Фервеем⁷⁷.

Дальнейшее понижение энергетического барьера у систем с углеводородной внешней фазой происходит вследствие комбинированного взаимодействия более чем двух частиц, как это видно из рис. 2. На этом рисунке показано снижение энергетического барьера для частицы 2 под влиянием двух соседних частиц — 1 и 3. Пунктирные линии представляют изменение энергетического взаимодействия с расстоянием между частицами 1 и 2 в отсутствие частицы 3 и между частицами 3 и 2 в отсутствие частицы 1. Буквой E_1 обозначен энергетический барьер, который необходимо преодолеть для того, чтобы частица 2 приблизилась к частице 1 из бесконечности. Этот барьер снижается до E_2 , если частица 2 начинает свое движение с указанной на рисунке позиции. Он еще по-

нижается до E_3 , если принять в расчет взаимодействие с частицей 3. Сплошная линия на рисунке представляет результирующую потенциальную кривую.

Так как в системах с внешней углеводородной фазой, как уже говорилось, каждая глобула эмульсии типа вода — масло обладает большей потенциальной энергией, чем если бы она находилась на бесконечно большом расстоянии от других глобул, то после флокуляции некоторого числа глобул на дне сосуда, остающиеся глобулы действуют как сжатая пружина, что ускоряет их перемещение вниз. Более того, согласно авторам, каждая глобула стремится двигаться вниз под действием кумулятивного веса всех глобул, находящихся выше нее. Таким образом, скорость седиментации заряженной глобулы в таких условиях будет на несколько порядков выше, чем скорость оседания глобулы под действием своего собственного веса. Следовательно, происходит весьма быстрая флокуляция, продолжающаяся до тех пор, пока концентрация дисперсной фазы над осадком не станет очень малой, то есть пока расстояние между глобулами не станет больше, чем толщина двойного электрического слоя.

В подтверждение правильности своих соображений Альберс и Овербек приводят весьма обстоятельные расчеты и ссылаются на то, что для эмульсий типа вода — масло характерно флокулированное состояние, или, как это сформулировал Пинк⁷², разница между эмульсиями прямого и обратного типа заключается в более быстром образовании сливок в эмульсиях типа вода — масло.

В результате всего сказанного выше, в настоящее время ряд исследователей придерживается мнения, что устойчивость обратных эмульсий может обуславливаться наличием на поверхности глобул двойного электрического слоя. Однако окончательно решить вопрос о том, возможна ли устойчивость обратных эмульсий в результате действия электростатических сил пока еще трудно, так как для этих систем накоплено данных гораздо меньше, чем для эмульсий типа масло — вода.

В заключение следует остановиться еще на двух возможных причинах устойчивости обратных эмульсий.

Первая возможность заключается в адсорбции на поверхности капелек воды, обладающих полярной группой концев, достаточно длинных и гибких углеводородных цепей, растворенных во внешней неполярной фазе эмульсии и способных совершать микроброуновское движение^{74, 79}. В этом случае устойчивость, очевидно, определяется тепловым движением и взаимным отталкиванием углеводородных радикалов, только одним концом связанных с глобулами эмульсии, то есть фактором, носящим чисто энтропийный характер⁹.

Отталкивание вследствие теплового движения таким образом адсорбированных цепей может наблюдаться конечно лишь тогда, когда взаимодействуют цепи, связанные с двумя соседними частицами. Это значит, что ван-дер-ваальсова притяжение будет иметь место лишь на расстояниях больших удвоенной длины цепи стабилизатора.

В табл. 4 приведены вычисленные Коельмансом и Овербеком⁷⁴ значения минимума суммарного взаимодействия $\mathcal{U}_{\text{мин}}$ для условного расстояния между частицами в 40 Å и различных значений r и a .

Так как нет оснований считать, что ван-дер-ваальсова константа в ксилоле значительно отличается от константы в воде ($a=10^{-12}$), значения, приведенные в табл. 4, показывают, что адсорбированные цепи не

ТАБЛИЦА 4

Ван дер-ваальсово притяжение между сферами при расстоянии 40 Å от одной поверхности до другой

a	$\frac{\mathcal{U}'_{\text{мин}}}{kT}$		
	$r=10^{-4}$ см	$r=10^{-5}$ см	$r=10^{-6}$ см
10^{-12}	510,0	42,0	1,2
10^{-11}	51,0	4,2	0,1
10^{-10}	5,1	0,4	0,01

могут воспрепятствовать коагуляции, если только длина молекулы стабилизатора не соизмерима с размером частиц.

В согласии с высказанными соображениями, эксперименты показали, что суспензии с большими частицами и неионными стабилизаторами никогда не бывают устойчивы. Наблюдавшаяся слабая стабилизация возрастала с возрастанием длины цепи. Более длинные цепи, очевидно, удерживали частицы на более дальних расстояниях и делали, таким образом, потенциальную яму менее глубокой. Однако эти данные не противоречат возможности стабилизации эмульсий, обладающих малой степенью дисперсности, при помощи энтропийного фактора при введении в них стабилизаторов с достаточно длинными молекулами (например, высокомолекулярных стабилизаторов).

Вторая возможная причина устойчивости обратных эмульсий кроется в стабилизации капелек воды броней из крупинок, образовавшихся из нерастворимых щелочноземельных мыл^{11, 50, 80} или из продуктов их гидролиза¹¹. В этом случае механизм стабилизации полностью аналогичен механизму стабилизации эмульсии при помощи порошкообразных эмульгаторов.

III. УСТОЙЧИВОСТЬ ЭМУЛЬСИИ, СТАБИЛИЗОВАННЫХ ВЕЩЕСТВАМИ, НЕ ИМЕЮЩИМИ ПРИРОДЫ МЫЛ

Экспериментальных данных об устойчивости эмульсий стабилизированных веществами, не имеющими природы мыл, весьма мало. Сведений, приведенных по этому вопросу в современных монографиях, посвященных эмульсиям, совершенно недостаточно, чтобы судить о причинах агрегативной устойчивости таких эмульсий. Лишь в последние годы был проведен ряд исследований, позволяющих сделать в этом отношении некоторые выводы.

Обратимся прежде всего к работам по эмульсиям, стабилизированным так называемыми защитными коллоидами. Кремнев и Соскин²⁵, изучавшие предельно концентрированные эмульсии бензола в воде, стабилизированные желатином, показали, что толщина δ критического слоя в этом случае равна ~ 800 Å, т. е. в 8 раз больше, чем толщина соответствующего слоя при стабилизации олеатом натрия. Однако, если пересчитать толщину адсорбционных оболочек желатины на сухое вещество и принять минимальную толщину монослоя желатины равной $7-9$ Å⁸¹⁻⁸³, то получается, что предельно концентрированные эмульсии стабилизированы весьма ненасыщенными пленками желатины ($\delta_{\text{ж}}$ составляет всего $2,7-5,2$ Å).

Вывод Кремнева и Соскина о том, что адсорбционный слой белка на межфазной поверхности масло — вода не является полимолекулярным, был подтвержден Кокбейном⁸⁴. Кокбейн, исследовавший распределения кровяного альбумина и додецилсульфата натрия между межфазной поверхностью и водной фазой эмульсии *n*-декана, показал, что в отсутствие додецилсульфата адсорбционная пленка альбумина была мономолекулярной. В присутствии додецилсульфата на межфазной поверхности и в водной фазе образовывались его комплексы с альбумином.

Саундерс и Саундерс⁸⁵, изучавшие действие метилцеллюлозы на разбавленные латексы, также наблюдали, что стабилизация системы происходила при покрытии глобул мономолекулярным слоем защитного коллоида. Система в последнем случае становилась гораздо менее чувствительной к небольшим добавкам электролитов.

При введении в разбавленные латексы количеств метилцеллюлозы, недостаточных для образования мономолекулярного слоя, наоборот, наблюдалась сенсбилизация системы — понижался ζ -потенциал, образовывались агрегаты и падала устойчивость к электролитам.

При содержании в латексах значительных количеств ионогенного эмульгатора, защитное действие метилцеллюлозы наступало при меньших концентрациях. При полном покрытии межфазной поверхности эмульгатором метилцеллюлоза не адсорбировалась и устойчивость латекса в этом случае, по мнению авторов, целиком определялась двойным электрическим слоем, обусловленным адсорбцией эмульгатора.

Нильсен с сотрудниками⁸⁶ исследовал влияние присутствия различных защитных коллоидов на межфазную вязкость на границе вода — стирол и определял устойчивость к коалесценции капель углеводорода у этой же границы. Эксперименты показали, что присутствие защитных коллоидов увеличивает больше всего время жизни капель в условиях, отвечающих плохой растворимости высокомолекулярного стабилизатора. Это было показано в опытах с полиметакриловой кислотой и ее солями. Чем меньше было pH раствора, тем меньше была растворимость полимера и тем больше было время жизни капелек. Другим примером могла служить стабилизация желатином. Желатин оказывал наибольшее стабилизирующее действие в изоэлектрической точке. Причина подобного явления заключается, вероятно, в повышенной адсорбируемости защитного коллоида в условиях, когда он плохо растворим.

Что касается результатов измерения вязкости, то значительную межфазную вязкость показал лишь раствор полиметакриловой кислоты при низких значениях pH. В остальных же случаях межфазная вязкость была невелика или отсутствовала вовсе. Очень часто повышенная межфазная вязкость соответствовала более длительному времени жизни капелек, и, следовательно, лучшей стабилизации. Однако наблюдался и ряд случаев, когда межфазная вязкость полностью отсутствовала, а капельки обладали высокой устойчивостью к коалесценции.

О характере адсорбционного слоя в исследованных случаях, т. е. является ли он мономолекулярным или полимолекулярным, Нильсен никаких указаний в своей работе не дает.

Для обратных эмульсий воды в толуоле, стабилизированных этилцеллюлозой, Кремнев и Шадрин⁸⁷, пользуясь методом расчета, аналогичным тому, который был применен в работе²⁵, установили, что адсорбционные слои эмульгатора не мономолекулярны, а состоят из нескольких рядов молекул полимера. Однако такой вывод не может служить подтверждением того, что стабильность этих эмульсий определяется структурно-механическим фактором. В связи со сказанным об устойчивости обратных эмульсий, гораздо более вероятно, что стабильность систем, содержащих защитный коллоид, определяется энтропийным фактором⁹.

Здесь уместно заметить, что при действии энтропийного фактора говорить о полимолекулярности адсорбционного слоя и устанавливать его толщину, исходя из количества эмульгатора, адсорбированного единицей межфазной поверхности и диаметра молекулярной цепочки бессмысленно, ибо, как показано в ряде работ Симха, Эйриха и Фриша^{88–92}, цепные молекулы обычно адсорбируются на поверхности одним или несколькими своими участками, в то время как большая часть цепи продолжает находиться в дисперсионной среде и способна совершать микроброуновское движение.

Интересно, что аналогичные взгляды на причины агрегативной устойчивости эмульсий, стабилизированных желатином, развивал еще в 1946 г. Бромберг⁹³. Согласно Бромбергу, адсорбционные пленки не могут обладать высокой механической прочностью, даже если учесть специфическое ориентирующее влияние границы раздела, и поэтому устойчивость эмульсий должна определяться не структурно-механическими свойствами адсорбционных слоев. С другой стороны, согласно Бромбергу, мало удовлетворительны и попытки свести защитный эффект к наличию диффузных гидратных оболочек. Бромберг считает, что в присутствии защитных коллоидов единственная причина стабильности эмульсий — ос-

мотические силы набухания промежуточных гелеобразных слоев желатина. Именно эти силы препятствуют свободному стеканию воды и, следовательно, сближению частиц дисперсной фазы друг с другом.

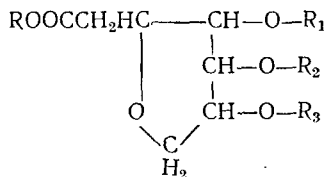
Впрочем, в случае прямых эмульсий, стабилизированных защитными коллоидами, молекулы которых содержат ионогенные группы, вполне можно допустить, что эмульсии устойчивы и благодаря образованию на поверхности глобул двойного электрического слоя в результате ионизации этих групп.

В последнее время для получения эмульсий приобрели широкое применение так называемые неионогенные эмульгаторы, молекулы которых представляют собою достаточно большой углеводородный радикал, на конце которого находится обычно несколько полярных групп, чаще всего гидроксильных. При применении таких эмульгаторов стабилизация эмульсий, в результате образования на поверхности глобул двойного электрического слоя, конечно, маловероятна.

Однако также, как и в случае эмульсий, стабилизированных ионогенными веществами, нет никаких оснований предполагать образование на поверхности глобул таких эмульсий прочного адсорбционного слоя или двухмерного геля. Устойчивость эмульсий типа масло — вода, стабилизированных неионогенными веществами, проще всего объяснить ориентацией дифильных молекул стабилизатора на межфазной границе таким образом, что углеводородные части молекул растворены в масле, а полярные гидратированные группы торчат в воду и образуют вокруг глобулы достаточно мощный гидратный слой. Можно думать, что для получения такого гидратного слоя, обуславливающего устойчивость эмульсии, концентрация полярных групп на поверхности углеводород — вода должна быть очень большой. Об этом свидетельствуют наблюдения Леви и Смирнова⁶³, показавших, что моноглицериды приобретают эмульгирующую способность только тогда, когда на конце цепи находится достаточное количество полярных гидроксильных групп.

Следует заметить, что по наблюдениям тех же Леви и Смирнова, введение в молекулу неионогенного стабилизатора, содержащего даже относительно большое число гидроксильных групп, одной или двух ионогенных карбоксильных групп, сильнее всего повышает эмульгирующие свойства. Это указывает на то, что ионогенные группы оказывают на эмульгирующее действие гораздо большее влияние, чем полярные неионогенные группы.

В недавно опубликованной работе Сата и Хориоаки⁹⁴ была исследована устойчивость капелек масла в воде и воды в масле в присутствии стабилизатора эмасол, молекулы которого имеют строение



где R — углеводородный радикал, а R₁, R₂ и R₃ — полиэтиленоксидные цепи различной длины. Авторы показали, что эмасол хорошо защищает от коалесценции капельки масла в воде и неэффективен для капелек воды в масле. Такое свойство эмасола они объясняют следующим образом.

В случае капелек масла в водной среде из-за того, что в водную фазу обращено по три гидратированных полиэтиленоксидных цепи каждой молекулы стабилизатора, на поверхности капельки создается мощный гидратный слой, не разрушающийся при контакте капелек и препятствующий коалесценции.

В случае капелек воды в масляной среде, во внешнюю фазу обращен всего один углеводородный радикал, капельки недостаточно защищены и поэтому легко коалесцируют.

К сожалению, из работы Сата и Хорисаки невозможно сделать выводов о состоянии полиэтиленоксидных цепей стабилизатора в водной среде на поверхности капелек масла и защитное действие в этом случае можно приписать как гидратации цепей, так и тому, что они совершают тепловое движение (энтропийный фактор).

В работах Орра и Брейтманна^{60, 61}, которых мы уже касались, сделана попытка уточнить геометрию молекул неионного стабилизатора, находящихся на поверхности глобул латекса. Авторы работали с неионогенным стабилизатором, гидрофильная часть молекулы которого состояла из одной цепи полиэтиленоксида. По мнению Орра и Брейтманна при обычной температуре гидрофобная часть молекулы такого стабилизатора погружена в частицу латекса, а полиэтиленоксидная цепочка обращена в воду и расположена на поверхности глобулы подобно гусенице, как это изображено на рис. 3. Правильность такой точки зрения под-

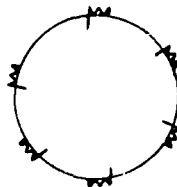


Рис. 3. Конфигурация молекул неионного стабилизатора на поверхности глобул

тверждается соображениями Роша⁹⁵, считающего вполне возможным подобное сокращение полиэтиленоксидных цепей вследствие электростатического притяжения диполей, которыми являются отдельные звенья такой цепи. Оор и Брейтманн, пользуясь моделью Фишера — Гиршфельда, рассчитали размеры отдельной складки цепи в негидратированном состоянии и нашли, что каждая складка имеет в высоту 16 Å и содержит 9 остатков окиси этилена. С повышением температуры гидрофильная часть молекулы стабилизатора распрямляется, а сам стабилизатор становится более маслорастворимым, в результате чего его стабилизирующее действие в системах масло — вода резко падает. С тем, что при повышении температуры происходит дегидратация неионных стабилизаторов хорошо согласуется факт, что при нагревании водных растворов последних эти стабилизаторы выделяются в нерастворимом состоянии.

Весьма интересно наблюдение Орра и Брейтманна, что введение неионного стабилизатора повышает эффективность действия обычного ионного мыла. Авторы объясняют это уменьшением электростатического отталкивания ионов мыла из-за присутствия между ними в адсорбционном слое молекул неионного стабилизатора, и следовательно, сокращением площади занимаемой ионом мыла. Наблюдения Орра и Брейтманна хорошо совпадают с результатами ряда известных работ Кокбейна, в которых было установлено, что применение смеси двух стабилизаторов дает положительный эффект только в том случае, когда применяется смесь ионного и неионного стабилизаторов.

Особый случай устойчивости эмульсий имеет место при стабилизации твердыми эмульгаторами. Однако в связи со специальным механизмом такой стабилизации этот случай требует особого рассмотрения. Заметим лишь, что, например, в случае эмульсий типа вода — масло наличие на поверхности глобул брони, состоящей из крупинок твердого, относительно гидрофобного эмульгатора, еще недостаточно для обеспечения агрегативной устойчивости системе. Глобулы такой эмульсии должны были бы при столкновении слипаться друг с другом по тем же причинам, которые вызывают слипание ничем не стабилизированных частиц гидрофобного порошка в воде. Отсюда напрашивается заключение, что устойчивость подобных эмульсий, возможно, обусловлена мозаичным строением крупинок твердого эмульгатора, обеспечивающим, с одной стороны, прилипание крупинок к внутренней фазе, а с другой, — образование на поверхности крупинок, обращенной во внешнюю фазу, достаточно мощной сольватной оболочки или двойного электрического слоя^{3, 9}.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Клейтон, Эмульсии, их теория и технические применения, ИЛ, М., 1950.
2. S. Berkman, G. Egloff, *Emulsions and Foams*, N. Y., Reinhold Publ. Corp., 1941.
3. А. Шварц, Д. Перри, Поверхностноактивные вещества, ИЛ, М., 1953; А. Шварц, Д. Перри, Д. Берч, Поверхностноактивные вещества и моющие средства, ИЛ, М., 1960.
4. W. B. Hardy, *Proc. Roy. Soc.*, **66**, 110 (1900); *Ztschr. phys. Chem.*, **33**, 385 (1900).
5. R. Ellis, *Ztschr. phys. Chem.*, **78**, 321 (1911); **80**, 597 (1912); **89**, 145 (1915); *Trans. Faraday Soc.*, **9**, 14 (1914).
6. F. Powis, *Ztschr. phys. Chem.*, **89**, 91, 186 (1915).
7. C. H. M. Roberts, *J. Phys. Chem.*, **36**, 3102 (1932).
8. J. V. Robinson, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1424 (1936).
9. Р. Г. Кройт, Наука о коллоидах, ИЛ, М., 1955.
10. E. J. Verwey, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 192 (1940).
11. W. A. Albers, J. T. G. Overbeek, *J. Coll. Sci.*, **14**, 501, 510 (1959).
12. M. Van den Tempel, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **72**, 419 (1953).
13. P. Becher, *Emulsions, Theory and Practice*, N. Y., Reinhold Publ. Corp., 1957.
14. С. Е. Харин, Л. Р. Таккинг, Тезисы докладов на Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Изд. АН БССР, Минск, 1952, стр. 142.
15. A. R. Martin, R. N. Hermann, *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 30 (1941).
16. С. С. Воюцкий, Р. М. Панич, *Колл. журн.*, **19**, 268 (1957).
17. Л. Я. Кремнев, Р. И. Каган, Там же, **10**, 436 (1948).
18. А. И. Рабинерсон, Проблемы коллоидной химии, Химтеоретиздат, Л., 1937, стр. 175.
19. C. Belgrave, *Malayan Agr. J.*, **11**, 348 (1923).
20. J. Sarjut, *Rubb. Chem. Techn.*, **20**, 63 (1947).
21. G. R. Fullerton, *J. of Rubb. Res. Inst. of Malaya*, **2**, 156 (1930).
22. E. Rhodes, K. C. Secar, Там же, **7**, 169 (1937).
23. С. С. Воюцкий, Р. М. Панич, *Усп. химии*, **25**, 57 (1956).
24. Л. Я. Кремнев, С. Н. Соскин, *ЖОХ*, **16**, 2000 (1946).
25. Л. Я. Кремнев, С. Н. Соскин, *Колл. журн.*, **9**, 269 (1947).
26. F. G. Doppa, *Ztschr. phys. Chem.*, **31**, 42 (1899); *Koll. Ztschr.*, **4**, 208 (1910).
27. А. И. Юрженко, С. С. Иванчев, *ДАН*, **120**, 349 (1958); С. С. Иванчев, VIII Менделеевский съезд по прикладной химии, химия и технология полимеров (тезисы докладов), изд. АН СССР, М., 1959, стр. 20; А. И. Юрженко, С. С. Иванчев, *Коллоидн. журн.*, **22**, 120 (1960).
28. С. С. Воюцкий, Р. М. Панич, *Коллоидн. журн.*, **18**, 647 (1956).
29. Б. В. Дерягин, А. С. Титиевская, Там же, **15**, 416 (1953).
30. Б. В. Дерягин, Труды 3-й Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Изд. АН СССР, 1956, стр. 235.
31. M. Van der Tempel, *J. Coll. Sci.*, **13**, 125 (1958).
32. Т. Н. Воропаева, Б. В. Дерягин, Б. Н. Кабанов, *ДАН*, **128**, 981 (1959).
33. J. H. Schenkel, J. A. Kitchener, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 161 (1960).
34. П. А. Ребиндер, А. А. Трапезников, *ЖФХ*, **12**, 573 (1938).
35. П. А. Ребиндер, *Колл. журн.*, **8**, 157 (1946).
36. П. А. Ребиндер, Там же, **17**, 149 (1955).
37. П. А. Ребиндер, Вступительная статья к книге В. Клейтона «Эмульсии, их теория и технические применения», ИЛ, М., 1950.
38. П. А. Ребиндер, Конспект общего курса коллоидной химии. Изд. МГУ, 1949 г.
39. W. Ramsden, *Proc. Roy. Soc., A*, **72**, 156 (1903); *Ztschr. phys. Chem.*, **47**, 336 (1904).
40. G. H. A. Clowes, *J. Phys. Chem.*, **20**, 407 (1916).
41. G. Wiegner, *Koll. Ztschr.*, **15**, 105 (1914).
42. A. Limburg, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **45**, 884 (1926).
43. W. Seifritz, *J. phys. Chem.*, **29**, 595, 600, 746 (1925).
44. А. В. Бромберг, *Колл. журн.*, **8**, 117, 199 (1946); **9**, 13 (1947).
45. E. K. Fischer, W. D. Harkins, *J. phys. Chem.*, **36**, 98 (1932).
46. B. M. G. Zwicker, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 774 (1952).
47. S. H. Maron, M. E. Elder, J. N. Ulewitch, *J. Coll. Sci.*, **9**, 2 (1954).
48. Р. М. Панич, С. С. Воюцкий, *Колл. журн.*, **18**, 326 (1956).
49. F. Bovey, J. Kolthoff, A. Medalia, E. Mechan, *Emulsion Polymerisation*, N. Y.—London, 1955.
50. Л. Я. Кремнев, Н. И. Куйбина, *Коллоидн. журн.*, **13**, 38 (1951).
51. Л. Я. Кремнев, Там же, **20**, 546 (1958).
52. Л. Я. Кремнев, А. И. Перельгина, Там же, **20**, 174 (1958).
53. W. D. Harkins, *The physical Chemistry of Surface Films*, N. Y., Reinhold Publ. Corp., 1952, p. 83—91.
54. W. D. Harkins и другие, *J. phys. Chem.*, **36**, 98 (1932).
55. Н. Адам, Физика и химия поверхностей. Гостехиздат, 1947, стр. 198.
56. B. C. Blackey, A. S. C. Lawrence, *Coagulation and Flocculation, Discussion of the Faraday Soc.*, **1954**, № 18, стр. 288.

57. А. Б. Таубман, Е. К. Венстрем, Труды Всесоюзной (2-й) конференции по коллоидной химии, Изд. УАН, Киев, 1952, стр. 52.
58. А. Б. Таубман, С. И. Бурштейн, Колл. журн., **20**, 539 (1958).
59. Л. Я. Кремнев, С. А. Соскин, Там же, **11**, 24 (1949).
60. R. J. Orr, L. Breitmann, Can. J. of Chem., **38**, 668 (1960).
61. R. J. Orr, Rubber and Plastics Age, **41**, 1027 (1960).
62. E. G. Cockbain, A. J. McMullen, J. Coll. Sci., **8**, 441 (1953).
63. P. C. Blokker, Coagulation and Flocculation, Discussion of the Faraday Soc., **1954**, № 18, стр. 307.
64. K. Durham, M. Camp, Там же, стр. 308.
65. Л. Я. Кремнев, Н. И. Куйбина, Колл. журн., **16**, 447 (1954).
66. С. М. Леви, О. К. Смирнов, Там же, **21**, 315 (1959).
67. Л. Я. Кремнев, Там же, **10**, 18 (1948); см. также труды ЛТИ, **1950**, вып. 17, стр. 73.
68. Л. Я. Кремнев, Э. И. Квят, Труды ЛТИ, **1950**, стр. 59.
69. Л. Я. Кремнев, Т. А. Волкова, Там же, **1951**, вып. 21, стр. 50.
70. Л. Я. Кремнев, Колл. журн., **19**, 69 (1957).
71. J. H. Schulman, E. G. Cockbain, Trans. Faraday Soc., **36**, 661 (1940).
72. J. L. Moillet, B. Collie, Surface Activity, Spon. L., 1951.
73. J. S. Fuoss, C. A. Crauss, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3614 (1933).
74. H. Koelmans, J. F. G. Overbeek, Coagulation and Flocculation, Discussion of the Faraday Soc., **1954**, № 18, стр. 52.
75. E. J. Verwey, S. T. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Amsterdam, 1948.
76. J. K. Van der Minne, P. H. J. Hermanie, J. Coll. Sci., **8**, 38 (1953).
77. E. J. Verwey, Trans. Faraday Soc., **36**, 192 (1940).
78. R. C. Pink, Там же, **37**, 180 (1941).
79. Mackay, Van der Waals, J. Coll. Sci., **7**, 535 (1952).
80. Р. М. Дворецкая, Колл. журн., **18**, 264 (1956).
81. R. Zsigmondy, Thiessen, Das Kolloide Gold, 1925.
82. E. Gorter, F. Grendel, Biochem. Ztschr., **201** (1928).
83. G. E. Sheppard, R. L. Keenan, Nature, **121**, 982 (1929).
84. E. G. Cockbain, J. Coll. Sci., **11**, 575 (1956).
85. F. L. Saunders, J. W. Saunders, J. Coll. Sci., **11**, 260 (1956).
86. L. E. Nielsen, R. Wall, G. Adams, Там же, **13**, 251 (1958).
87. Л. Я. Кремнев, Г. А. Шадрин, Колл. журн., **19**, 440 (1957).
88. R. Simha, H. L. Frisch, F. R. Eirich, J. Phys. Chem., **57**, 584 (1953).
89. H. L. Frisch, R. Simha, J. Phys. Chem., **58**, 507 (1954).
90. H. L. Frisch, Там же, **59**, 633 (1955).
91. H. L. Frisch, R. Simha, J. Chem. Phys., **27**, 702 (1957).
92. R. Simha, J. Polymer Sci., **29**, 3 (1958).
93. А. В. Бромберг, Колл. журн., **8**, 377 (1946).
94. Naoyasu Sata, Yukio Horisaki, Koll. Ztschr., **171**, 101 (1960).
95. M. Rosch, Там же, **150**, 153 (1957).

Московский ин-т тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова