**СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ "СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ"**
**ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ**
Катедра по Инженерна химия

**Веселин Людмилов Колев**

# Влияние на електролити и примеси върху адсорбцията и миещото действие на йонни повърхностно активни вещества

## АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация, представена за присъждане на
образователната и научна степен "Доктор"
по Специалност "Теоретична химия", шифър 01.05.01

***Научни ръководители:*** чл.-кор. проф. дфн Петър А. Кралчевски
и проф. дмн Красимир Д. Данов

**София, 2009**

# Увод към дисертацията

Дисертацията е посветена на няколко неизследвани проблема от областта на адсорбцията от разтвори на ПАВ и тяхното приложение за измиването на твърди повърхности от замърсявания с течни въглеводороди (масла). Тя се състои от шест глави, които представляват статии публикувани в международни списания с импакт фактор, отбелязани с номера от [Д1] до [Д6] в приложения списък. Главите от дисертацията се придържат към изложението в съответните статии. По този начин, в дисертацията представяме само материал, който вече е минал на предварително рецензиране, т.е. удовлетворил е праговите критерии за научна стойност и качество на тези списания. Пет от шестте статии са резултат от работата по проект с компанията Colgate Palmolive, която е известен производител на миещи препарати. Този факт свидетелствува, че тематиката на дисертацията предствлява интерес за практиката.

В автореферата номерата на уравненията, фигурите, таблиците и цитираните източници съвпадат с тези в съответните глави на дисертацията.

В Глава I правим сравнение между изотермите на Фрумкин (локализирана адсорбция с взаимодействия) и ван дер Ваалс (нелокализирана адсорбция с взаимодействия) по отношение на тяхното приложение за теоретичен анализ на данни за равновесното повърхностно напрежение на разтовори на *йонни* ПАВ. През периода 1996–1999 беше убедително доказано [12–14], че в случай на йонни ПАВ трябва да се отчита не само адсорбцията на ПАВ, но й свързването на противойони към противоположно заредените „глави” на ПАВ, т.е. налице са два адсорбиращи се компонента. От термодинамична гледна точка, комбинира се адсорбционата изотерма на ПАВ (напр. тази на Фрумкин или ван дер Ваалс) с адсорбционната изотерма на Щерн за противойоните. Това комбиниране не е механично, а е нужно за да се удовлетвори изискването за термодинамична съвместимост на изотермите [14]. Получената пълна система от уравнения предсказва стойностите на адсорбцията, повърхностния електричен потенциал, повърхностното напрежение и еластичност. Сравнението на изотермите на Фрумкин и ван дер Ваалс в Глава I по отношение на тяхното съгласуване с опитни данни за течна повърхност и физическата смисленост на определените параметри дава предимство на изотермата на ван дер Ваалс.

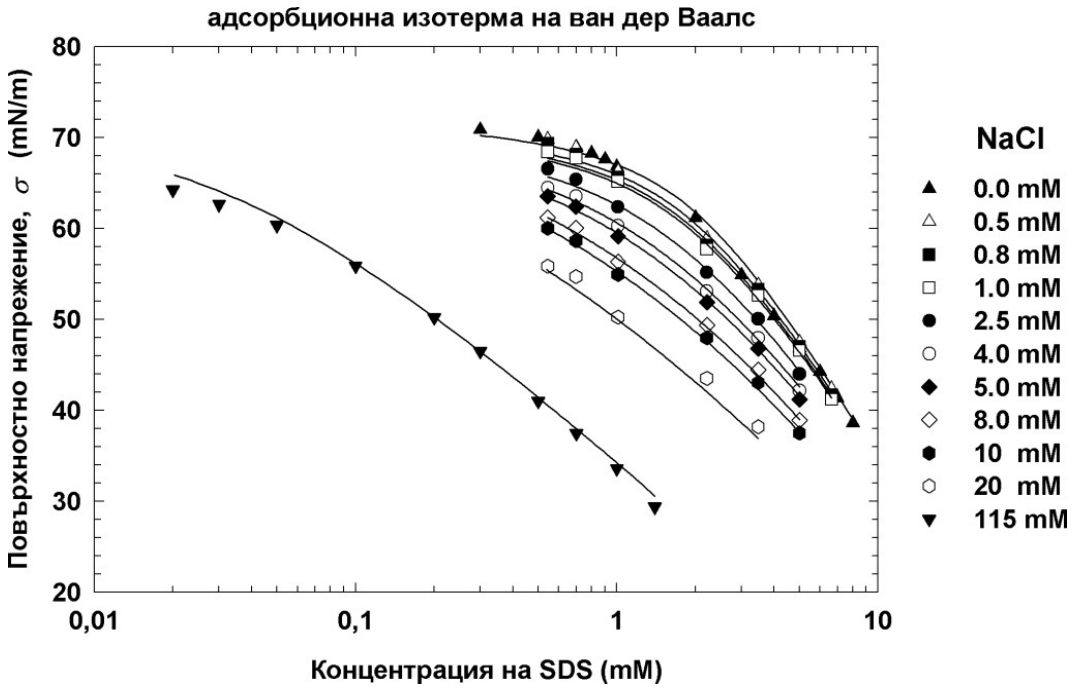
В Глава II преминаваме от еднокомпонентна към *двукомпонентна система*, а именно – към смес от йонно и нейонно ПАВ. За целта, въвеждаме двукомпонентен модел на ван дер Ваалс, който е термодинамически съвместим с изотермата на Щерн за противойоните. Приложението на модела към различни равновесни системи показва едно забележително свойство на вандерваалсовата изотерма: параметърът отчитащ изключената площ на молекула (определен чрез напасване на данни) във всички изследвани случаи се оказва равен на геометричното напречно сечение на молекулите, което е свидетелство за адекватността на модела. Възможностите му са демонстрирани за намиране съдържанието на додеканол като примес към йонното ПАВ натриев додецил сулфат (SDS).

В Глава III правим следващата стъпка: от равновесна към *неравновесна система*. Разглеждаме задачата за релаксация на адсорбцията и повърхностното напрежение на разтвор на *йонно* ПАВ в присъствие на добавен електролит, напр. SDS + NaCl. При тази задача усложненията идват от образуването на динамичен двоен електричен слой (ДЕС) в околност на повърхността вследствие на нарастващата адсорбция на йоните на ПАВ. Кинетиката на адсорбция е свързана с преноса на три вида йони, а именно, йоните на ПАВ, противойоните и койоните (напр. $DS^-$, $Na^+$ и $Cl^-$), чрез дифузия в електрично поле. Получихме аналитично решение за случая на големи начални отклонения от равновесие и дълги времена, което

отлично се съгласува с налично числено решение.

В Глава IV преминаваме от адсорбция върху течна повърхност към адсорбция върху *твърда повърхност*. Разработен е метод за определяне на адсорбцията на ПАВ върху твърди частици чрез измерване на зета-потенциала на частиците и теоретичен анализ на данните. Предимството на този подход е, че зета-потенциалът не зависи от размера и формата на частиците, стига дебелината на ДЕС да е много по-малка от техния характерен размер, което се реализира експериментално. Този факт е потвърден в паралелни експерименти с частици от един и същ материал които имат сферична и неправилна форма. Така задачата за намиране на адсорбцията на ПАВ се опростява силно, понеже отпада необходимостта от предварително определяне на разпределенията на частиците по размери и форма, които варират в различните експерименти.

В Глава V, от задачи за адсорбция на ПАВ преминаваме към задача за изследване на *миещото действие* на разтвори на ПАВ. По-специално, направено е експериментално и теоретично изследване на динамиката на откъсване на маслени капки от твърда подложка в разтвор на ПАВ във връзка с т.нар. “roll up” механизъм на миещо действие. При този механизъм, контактната площ масло/подложка се свива с времето, докато маслената капка не се откъсне от подложката. Нашето внимание бе насочено към скоростта на движение на контактната линия. Теоретичният анализ на данните показа, че единственият начин те да се интерпретират количествено е да се приеме хипотезата на de Ruijter et al. (1999 г.) и Attard (2000 г.), че съществува сила на триене на единица дължина от контактната линия, която е пропорционална на нейната скорост на движение. Данните потвърждават, че в разглеждания случай наистина има линейна зависимост между сила на триене и скорост, и от нейния

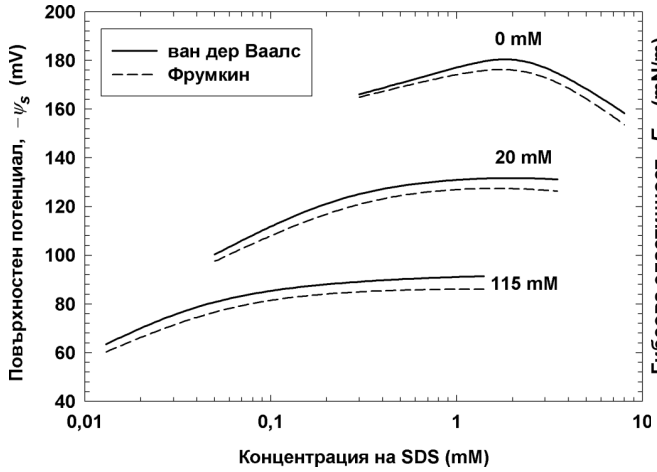



**Фигура 1.1.** Зависимост на стойността на равновестното повърхностно напрежение, $\sigma$, на повърхност въздух/вода от обемната концентрация на ПАВ (SDS), $c_{1\infty}$, при 11 фиксирани концентрации на NaCl, отбелязани на фигурата; $t$ = 25 °C. Със символите са означени експериментални данни на Таджима и съавтори [16–18]; кривите представят напасването на експерименталните данни с модела на ван дер Ваалс, виж текста.

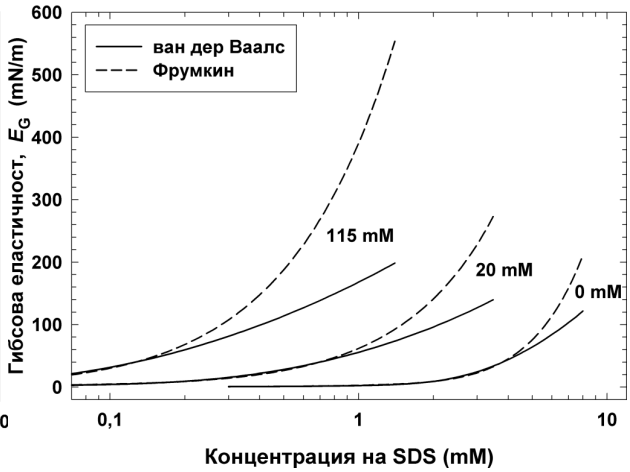
наклон е определен „линейният” коефициент на триене. Физически, триенето (дисипацията на енергия) на единица дължина от движещата се контактна линия *вода/масло/твърдо тяло* е свързано с „изваждането” на молекули на маслото от потенциални ями върху твърдата повърхност и заместването им от водни молекули.

В Глава VI продължихме изследването от Глава V и изучихме как (1) концентрацията на ПАВ, (2) концентрацията на електролит и (3) температурата влияят върху коефициента на триене при движение на контактата линия. Това изследване включва получаването на серии от експериментални данни и техния теоретичен анализ. Последният бе усложнен от факта, че при използваната нова партида от стъклени подложки е налице проникване на водни молекули в повърхностния слой на стъклото, известно като образуване на „гел-слой”. Този ефект, както и дифузията на водни молекули по протежение на границата стъкло/масло, бе отчетен в разработения теоретичен модел. Заслужава да се отбележи, че концепцията за описание на движението на контактната линия чрез въвеждането на „линеен” коефициент на триене е сравнително нова. След нашите работи [Д5] и [Д6], тази концепция бе използвана и в трудове на други автори, което личи по забелязаните общо 20 цитата на двете статии представящи материала в Глави V и VI.

Пълният брой на отделните цитирани литературни източници е 247, без повторения на публикации цитирани в две или повече глави, или в настоящия увод. Освен това, дисертацията съдържа 40 фигури и 15 таблици. Към 12 януари 2010 г. са забелязани 74 цитата на шесте статии по дисертацията.




**Фигура 1.2c.** Концентрационна зависимост на повърхностния електричен потенциал, $\psi_S$, изчислени чрез използването на параметрите определени чрез интерполация на опитните данни с моделите на ван дер Ваалс и Фрумкин (виж Табл. 1.1); отделните криви съответстват на фиксираните концентрации на добавен NaCl: 0, 20 и 115 mM.




**Фигура 1.3b.** Зависимост на гибсовата еластичност, $E_G$, от концентрацията на SDS, изчислена чрез използване на определените параметри на моделите на Фрумкин (с прекъснати линии) и ван дер Ваалс (с непрекъснати линии) в Табл. 1.1; кривите съответстват на фиксирани концентрации на NaCl: 0, 20 и 115 mM.

# ГЛАВА I
# Сравнение на адсорбционните изотерми на ван дер Ваалс и Фрумкин за натриев додецилсулфат при различни концентрации на добавен електролит

## 1.1. Увод към Глава I

Обработката на експериментални изотерми на повърхностното напрежение, с използването на адекватен теоретичен адсорбционен модел, може да даде сравнително пълна информация за редица физикохимични параметри на разглежданата система. В настоящата глава си поставяме следните цели: (i) С помощта на теоретичния модел, като се варират само четири параметъра, да се напаснат едновремено всички 11 експериментални изотерми на Таджима и съавтори; (ii) Да се сравнят получените стойности на параметрите и постигнатата степен на съгласие между теория и експеримент при използване на моделите на Фрумкин и ван дер Ваалс.

## 1.2. Теоретични основи

Адсорбционният модел на *ван дер Ваалс*, известен още като модел на Хил - де Бур [20–22], съответства на *нелокализирана адсорбция* на два повърхностно активни компонента [22–24] и дава следната връзка между подповърхностната активност, $a_{1s}$, и адсорбцията, $\Gamma_1$, на ПАВ:

$$Ka_{1s} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} \exp\left( \frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} - \frac{2\beta\Gamma_1}{kT} \right) \tag{2a}$$

Тук $K$ е адсорбционен параметър зависещ от подповърхностната активност на йоните, $a_{1s}$ е подповърхностната концентрация на йоните на ПАВ в разтвора, а $\Gamma_\infty^{-1}$ е изключената площ за адсорбирана молекула. Взаимодействието между адсорбираните молекули се отчита от параметъра $\beta$. За повърхности *масло*-вода, най-доброто напасване на опитните данни, дава $\beta \approx 0$, докато за повърхности *въздух*-вода се получава най-често $\beta > 0$; стойността на $\beta$ в последния случай се обяснява с вандерваалсово привличане между намиращите се във въздушната фаза въглеводородни опашки на адсорбираните молекули [1,3].

Алтернативен адсорбционен модел е моделът на Фрумкин [25]:

$$Ka_{1s} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty - \Gamma_1} \exp\left( -\frac{2\beta\Gamma_1}{kT} \right) \tag{2b}$$

Тъй като адсорбцията на ПАВ на течна повърхност е нелокализирана, може да се очаква, че за повърхностното напрежение на разтвори, моделът на ван дер Ваалс е по-адекватен от този на Фрумкин. От друга страна, някои автори, напр. [26], публикуват доста добри резултати от напасвания на данни с модела на Фрумкин. За да се изследва тази привидно еднаква приложимост и на двата модела, в рамките на настоящата работа са напасвани едни и същи данни с помощта и на двата теоретични модела (уравнения 2a и 2b).

Свързването на противойоните може да бъде описано чрез изотермата на Щерн [1,27]. Условията за термодинамична съвместимост (виж уравнения 2.7 и 5.3 в [8]) на адсорбционните изотерми на ПАВ и на противойоните, уравнения 2 и 3, водят до връзката [8,28]:

$$K = K_1 + K_2 a_{2s} \tag{4}$$

Тук подповърхностната активност на противойоните е означена с $a_{2s}$. Стойностите на

константите $K_1$ и $K_2$ са свързани със съответните адсорбционни енергии посредством изразите [8,29]:

$$K_1 = \frac{\delta_1}{\Gamma_\infty} \exp\left(\frac{\Delta\mu_1^{(0)}}{kT}\right) \qquad \frac{K_2}{K_1} = \frac{\delta_2}{\Gamma_\infty} \exp\left(\frac{\Delta\mu_2^{(0)}}{kT}\right) \tag{5}$$

$\delta_i$ ($i$ = 1,2) е дебелината на адсорбционния слой, чиято стойност може да бъде приета за равна на характерния за дадена молекула или йон размер; $\Delta\mu_i^{(0)}$ е стандартната свободна енергия на адсорбция на молекулата (или йона) от идеален разтвор в идеален адсорбционен слой.

Повърхностното напрежение, може да се представи във вида [2,8]:

$$\sigma = \sigma_a + \sigma_d \tag{6}$$

където $\sigma_a$ е приносът на адсорбционния слой, който се състои от монослой ПАВ и противойоните свързани в слоя на Щерн, а $\sigma_d$ е приносът на дифузния двоен електричен слой. За адсорбционните модели на ван дер Ваалс и Фрумкин се получават следните изрази за $\sigma_a$ [8,22,25]:

$$\sigma_a = \sigma_0 - kT\frac{\Gamma_1}{1-\Gamma_1/\Gamma_\infty} + \beta\Gamma_1^2 \qquad \text{(ван дер Ваалс)} \tag{7a}$$

$$\sigma_a = \sigma_0 + kT\,\Gamma_\infty \ln(1-\Gamma_1/\Gamma_\infty) + \beta\Gamma_1^2 \qquad \text{(Фрумкин)} \tag{7b}$$

където $\sigma_0$ е повърхностното напрежение на чистия разтворител.

### 1.3. Резултати от напасването на опитни данни

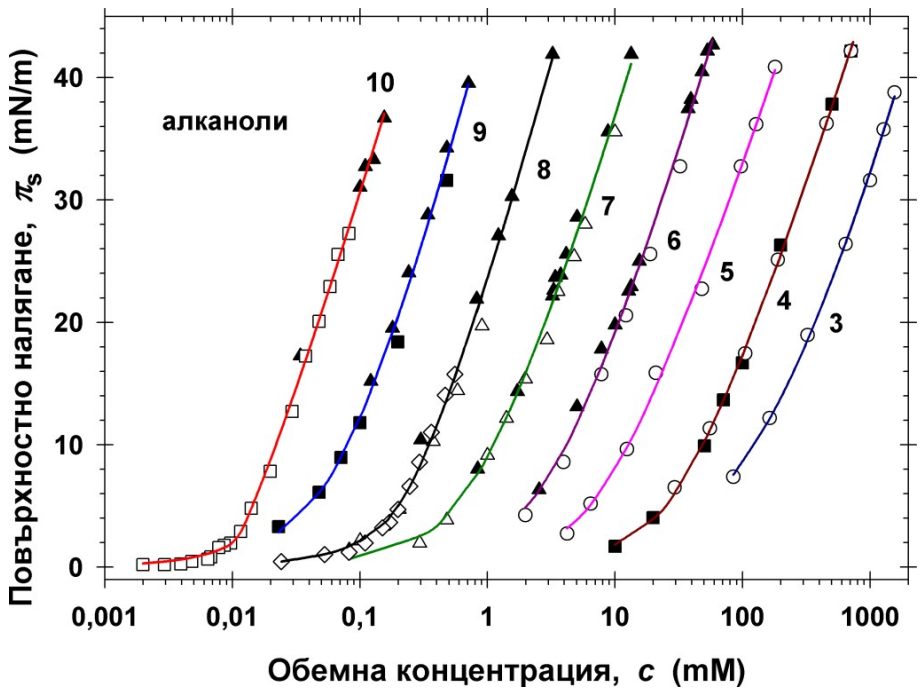
Непрекъснатите линии на Фиг. 1.1 представят теоретично изчислените изотерми на повърхностното напрежение с помощта на модела на ван дер Ваалс. Те съответстват на стойности на параметрите на модела, дадени в Таблица 1.1. Съгласието между теория и експеримент е практически едно и също за двата модела, което се вижда от стойностите на стандартното отклонение, дадени в последната колона на Табл. 1.1.

**Таблица 1.1.** Параметри получени чрез напасване на опитните данни с двата теоретични модела.

| **Модел/изотерма** | $\frac{\Delta\mu_1^{(0)}}{kT}$ | $\Gamma_\infty^{-1}$, (Å$^2$) | $\frac{2\beta\Gamma_\infty}{kT}$ | **Стандартно отклонение, (mN/m)** |
|---|---|---|---|---|
| ван дер Ваалс | 12.53 | 29.8 | 2.73 | 0.815 |
| Фрумкин | 12.51 | 39.5 | 0.81 | 0.817 |

Разликите в стойностите на $\Gamma_\infty^{-1}$ в Табл. 1.1, могат да бъдат обяснени с различната дефиниция на $\Gamma_\infty^{-1}$ в двата модела. Стойностите на $\beta$, определени по двата адсорбционни модела са различни, защото всеки от моделите дефинира по различен начин параметъра на взаимодействие.

Фактът, че моделите описват много добре единадесетте изотерми на повърхностното напрежение (Фиг. 1.1), е убедително доказателство за адекватността на теоретичното




**Фигура 2.1.** Равновесното повърхностно налягане, $\pi_s$, като функция на обемната концентрация на ПАВ, $c$, за нормални алканоли, от пропанол до деканол (броят на въглеродните атоми е отбелязан до съответната крива). Данните са от Фиг. 1 в [37] и са от различни автори: (○) от [38] при 20 ºC; (▲) от [39] при 20 ºC; (△) от [40] при 25 ºC; (◊) от [41] при 25 ºC; (■) от [42] при 20 ºC; (□) от [43] и [44] при 25 ºC; теоретичните криви са построени според обясненията в текста, а параметрите на модела са представени в Таблица 2.1 на дисертацията.

разглеждане, отчитащо свързването на противойоните. Пресметнатите в [8] стойности на параметрите $\Delta\mu_2^{(0)}/kT$= 12.8, $\Gamma_\infty^{-1}$ = 37.6 Å$^2$ и $2\beta\Gamma_\infty/kT$ = 0.80 (от напасване на само две експериментални изотерми), са много близки до тези в Таблица 1.1. Този факт може да бъде разглеждан като индикатор за стабилността на числената процедурата за определяне на параметрите.

### 1.4. Числени резулати и анализ

Двата адсорбционни модела дават близки предсказания, макар по модела на Фрумкин да се изчисляват леко по-високи стойности на запълването на Щерновия слой и по-ниски стойности на повърхностния електричен потенциал $\psi_s$ (Фиг. 1.2c). Функцията $\left|\psi_s(c_{1\infty})\right|$, изчислена в отсъствие на добавен NaCl в разтвора на ПАВ, има максимум при $c_{1\infty} \approx 2$ mM. Подобно поведение може да бъде обяснено с конкуренцията на два ефекта [8]: (i) нарастване на повърхностния електричен заряд с нарастване на адсорбцията на ПАВ и (ii) намаляване на повърхностния потенциал с нарастване на йонната сила при прибавянето на йонен ПАВ, който сам по себе си е електролит. Ако в разтвора на ПАВ няма добавен NaCl, ефектът (ii) доминира при високи стойности на $c_{1\infty}$, което обяснява наблюдавания максимум. Различно е поведението на зависимостта $\left|\psi_s(c_{1\infty})\right|$ за разтвори на ПАВ със стойности на концентрацията на NaCl съответно 20 и 115 mM. В тези два случая няма максимум, защото йонната сила е практически фиксирана от голямото количество добавен електролит (NaCl) и ефектът (ii) е силно потиснат.

Що се отнася до гибсовата еластичност, моделът на Фрумкин дава съществено по-

**Таблица 2.3.** Сравнение на стойностите на изключената площ за молекула, $\alpha$, определени чрез интерполация на опитни данни за повърхностното напрежение с адсорбционния модел на ван дер Ваалс, с тези определени от молекулните размери.

| **Амфифил** | **Група** | **$\alpha$ от молекулни размери, (Å$^2$)** | **$\alpha$ от напасване, (Å$^2$)** | **Цитиран източник** |
|---|---|---|---|---|
| Алканоли | Парафинова верига | 21.0 | 20.9 | дисертацията |
| Алканови киселини | $COO^-$ | 22–24 | 22.6 | [75,76] |
| SDS | $SO_4^{4-}$ | 30.0 | 30 | [9,77] |
| DDBS | Бензенов пръстен | 35.3 | 35.6 | [25] |
| CAPB | $CH_3–N^+–CH_3$ | 27.8 | 27.8 | [78] |
| $C_n$TAB ($n$ = 12,14,16) | $N(CH_3)_4^+$ | 37.8 | 36.5–39.5 | [77,79] |

високи $E_G$ при високите концентрации на ПАВ (Фиг. 1.3b).

### 1.5. Изводи към Глава I

Теоретичните модели на Фрумкин и ван дер Ваалс описват еднакво добре експерименталните данни. Моделът на Фрумкин леко завишава стойностите на запълването на слоя на Щерн от противойони и занижава стойностите на повърхностния потенциал, в сравнение със съответните стойности, предсказани от модела на ван дер Ваалс (виж Фиг. 1.2c). Най-значителната разлика между предсказанията на двата модела, е при стойностите на повърхностната еластичност, $E_G$, при високи стойности на концентрацията на добавен електролит (Фиг. 1.3b). Изчислените чрез използването на изотермата на Фрумкин стойности на $E_G$ са нереалистично високи.

# ГЛАВА II
# Ефект от нейонни амфифилни примеси върху адсорбцията на йонни ПАВ на флуидни фазови граници

### 2.1. Увод към Глава II

В тази глава е разработен теоретичен метод включващ числена процедура, за определяне на малки количества (следи) от додеканол в проби от натриев додецилсулфат (SDS). Методът се основава на детайлен анализ на експериментални изотерми на повърхностното напрежение на SDS. Използван е теоретичният адсорбционен модел на ван дер Ваалс. Прилагането на този модел към експериментални данни за смеси от алканоли и анионни ПАВ показва, че изключената площ за адсорбирана молекула е равна на геометричната площ на сечението на молекулата в адсорбционния слой и адсорбционната енергия е в съответствие с правилото на Траубе. Поради това, че додеканолът и SDS имат различни изключени площи, моделът на ван дер Ваалс е обобщен за случая на

*двукомпонентен* адсорбционен слой, с отчитане на свързването на противойони в слоя на Щерн. Предимство на процедурата е използването на само един параметър за напасване. Този факт води до значително опростяване на числената задача и повишаване на изчислителна стабилност на алгоритъма. Числената процедура е приложена спрямо данни за разтвори на SDS с познато съдържание на додеканол, при което са изчислени стойностите на параметрите в теоретичния адсорбционен модел на ван дер Ваалс. Анализът на получените числени резултати показва, че присъствието на малки количества додеканол води до значително нарастване на пълната адсорбция и на гибсовата еластичност. Дори сравнително малки (0.2 mol. %) следи додеканол в изходната проба от SDS, могат да доведат до доминиращо (до 86 mol. %) съдържание на додеканол в смесения адсорбционен слой.

В допълнение към това, методът е приложен за определяне на непознато съдържание на додеканол в проби от SDS на различни етапи от процеса на пречистването им. Показано е, че прибавянето на NaCl може да доведе до значително намаляване на молната част на додеканола в адсорбционния слой. Разработеният теоретичен метод е приложим за количествен анализ и компютърно моделиране на процеса на адсорбция и на други смесени йонни-нейонни разтвори на ПАВ, както на границата въздух–вода, така и на масло–вода.

### 2.2. Изключена площ за молекула в адсорбционния модел на ван дер Ваалс

Критерий за качеството на напасването е не само стойността на стандартното отклонение на теоретичните криви от оптитните данни (която трябва да е ниска при добро напасване), но и това дали получените стойности на параметрите на модела имат физически смисъл. За да бъде проверено дали теоретичният адсорбционен модел на ван дер Ваалс дава физически адекватно описание на конкретни системи, сравнихме минималната (изключената) площ за молекула, определена чрез напасване на данни, със стойността й пресметната от молекулните размери.

#### 2.2.1. Изключена площ за молекула на алканоли на повърхността въздух-вода

Опитните данни напаснахме с модела на ван дер Ваалс. Получените параметри на модела са представени в Табл. 2.1 на дисертацията. С тези параметри са пресметнати теоретичните криви на повърхностното налягане, представени с непрекъснати линии на Фиг. 2.1. Стойностите на стандартните отклонения и за двата теоретични модела, са много близки, но теоретичните криви на модела на ван дер Ваалс по-добре следват хода на експерименталните данни. Най-важният резултат в Табл. 2.1 е, че стойностите за изключената площ на молекула, $\alpha$, пресметнати с използване на модела на ван дер Ваалс, се съгласуват добре със стойностите пресметнати по уравнението на Танфорд:

$$\alpha(n)=\frac{v(n)}{l(n)}=\frac{(0.0274+0.0269n)\,\mathrm{nm}^3}{(0.154+0.1265n)\,\mathrm{nm}} \tag{2.8}$$

в което $v(n)$ е обемът, а $l(n)$ е дължината на въглеводородната опашка на молекула нормален алканол с $n$ въгледорни атома. Средната стойност на изключената площ на молекула по модела на ван дер Ваалс е $\alpha = 20.89 \pm 2.23$ Å$^2$. От друга страна, стойностите на $\alpha$, получени от експерименталните данни, чрез прилагане на модела на Фрумкин, са значително по-високи.

С теоретичния модел можем да напаснем едновременно целия набор от 125 експериментални точки, а не всяка от изотермите поотделно. По такъв начин се варират само стойностите на три параметъра и това намаляване на броя на варираните параметри позволява по-бързо извършване на числената процедура и повишава надеждността на получените най-вероятни стойности на параметрите.

### 2.2.2. Изключена площ при адсорбция на ПАВ

Радиусът, $r_{SO4}$, на йона $SO_4^{2-}$ във вода може да се определи от данни за еквивалентната проводимост и хидратираните радиуси на другите йони, $r_i$, по следната формула:

$$r_{SO4} = \frac{\Lambda_i^{(0)}/z_i}{\Lambda_{SO4}^{(0)}/z_{SO4}} r_i \tag{2.14}$$

в която с $\Lambda$ (и съответните индекси) са отбелязани еквивалентните проводимости на йоните, а с $z$ – зарядите им.

В Глава I е получена стойността: $\alpha \equiv \Gamma_\infty^{-1} = 29.8$ Å$^2 = \pi r_{SO4}^2$, чрез която по независим начин може да се пресметне, че $r_{SO4} = 3.08$ Å, ако се допусне, че изключената площ за молекула SDS е определена спрямо сулфатната група.

Пример за близост между стойностите на изключената площ, $\alpha$, изчислени чрез напасването с модела на ван дер Ваалс на данни за повърхностното напрежение, и $\alpha$ определено от молекулните размери, е резултатът получен в [25] за анионния ПАВ натриев додецилбензенсулфонат (DDBS): $\alpha = 35.55$ Å$^2$. Тази площ отговаря на площта на кръг с диаметър $2r = 6.73$ Å. От литературата [55] е известно, че външният диаметър на бензеновия пръстен е точно 6.7 Å. Последната стойност е по-голяма отколкото при сулфонатния и сулфатния йони, $2r \approx 6.2$ Å (виж Табл. 2.3), и по тази причина изключената площ за молекула DDBS в адсорбционния слой се определя от размера на бензеновия пръстен.

### 2.2.3. Обсъждане на резултатите

Резултатите в Табл. 2.3 показват, че вандервалсовото двумерно уравнение на състоянието, дава адекватно описание на повърхностния адсорбционен слой, поне за случая на „двумерен газ“, т.е. преди появата на фазов преход в слоя. Трябва да се отбележи, че при статистическия извод на уравнението на ван дер Ваалс се използва предположението, че $\alpha$ държи сметка за близките взаимодействия (зависещи от размерите на молекулите), докато $\beta$ държи сметка за далекодействащите сили [28].

Съотношението $\alpha \approx \pi r^2$, може да бъде използвано по два начина. Първият начин е при обработка на експериментални данни с използване на адсорбционния модел на ван дер Ваалс, да се провери дали стойността на $\alpha$, получена при напасването, удовлетворява съотношението $\alpha \approx \pi r^2$, където радиусът $r$ е определен от размерите на молекулата (виж например Фиг 7.1 в [36]). Вторият начин е да се използва съотношението $\alpha \approx \pi r^2$ с геометричния радиус на йона за намаляване броя на варираните параметри на многопараметричен теоретичен адсорбционен модел, при напасването на експериментални данни.

## 2.3. Двукомпонентен модел на ван дер Ваалс за смес от йонно и нейонно ПАВ

### 2.3.1. Основни уравнения

Целта ни в този раздел е да обобщим модела на ван дер Ваалс за теоретично описание на адсорбцията на две ПАВ, едно йонно (напр. SDS) и едно нейонно (напр. додеканол), в присъствие на неамфифилен електролит (напр. NaCl). Разгледана е четирикомпонентна система [7,9]: компонент 1 – йон на ПАВ (напр. додецилсулфатен, $DS^-$); компонент 2 – неамфифилен противойон ($Na^+$); компонент 3 – неамфифилен койон ($Cl^-$); компонент 4 – нейонен ПАВ (додеканол). В нашия случай зарядът на йоните е $Z_i = (-1)^i$, $i = 1,2,3$.

Повърхностното налягане, $\pi_s = \sigma_0 - \sigma$, ($\sigma_0$ - повърхностно напрежение на чистата вода)

**Таблица 2.4.** Стойности на параметрите на адсорбционния модел, получени чрез напасване на експериментални данни при допускането, че $\delta_s = 0$ (Глава 1) и $\delta_s \neq 0$ (настоящата глава)

| модел | $E_1$ | $\alpha$, (Å$^2$) | $\hat{\beta}$ | $\hat{\beta}_e$ | стандартно отклонение (mN/m) |
|---|---|---|---|---|---|
| $\delta_s = 0$ | 12.53 | 29.76 | 2.73 | 0 | 0.81 |
| $\delta_s \neq 0$ | 13.52 | 29.76 | 2.47 | 1.45 | 0.62 |

може да бъде представено във вида (виж [1,2,7]):

$$\pi_s = \pi_a + \pi_d \qquad \pi_d = \frac{\epsilon}{4\pi}\int_0^\infty dx\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 \tag{3.2}$$

където $\pi_a$ е приносът на адсорбционния слой; $\pi_d$ – приносът на дифузния слой; $\epsilon$ е диелектричната константа на водата, $\psi$ е електричния потенциал, а $x$ е нормалната към повърхността координата с начало на границата между слоя на Щерн и дифузния слой. Ако е известна функцията $F_s = F_s(T, A, N_1, N_2, N_4, \psi_s)$, могат да бъдат изведени изрази за повърхностното налягане, $\pi_a$, и повърхностния химичен потенциал, $\mu_{is}$; тук $A$ е площ на повърхността, а $N_2$ и $N_4$ – брой молекули от съответните компоненти.

### 2.3.2. Израз за повърхностната свободна енергия

Описваният в тази глава модел, се основава на следните допускания: (i) Адсорбцията на *взаимодействащите* си молекули ПАВ (йонни и нейонни) се разглежда като *нелокализирана*, с различни минимални площи за различните видове молекули. (ii) Противойоните се свързват към функционалните групи на йоните на ПАВ в повърхностния монослой, което представлява *локализирана* адсорбция. (iii) Повърхностният електричен потенциал, $\psi_s$, в равнината на свързаните противойони (слоя на Щерн), би могъл да не е идентичен с електричния потенциал, $\psi_h$, в равнината на функционалните групи на адсорбираните йони на ПАВ. Въз основа на горните три допускания, свободната повърхностна енергия може да бъде изразена като сума от три члена:

$$F_s = F_{1,4} + F_2 + F_{el} \tag{3.7}$$

Смисълът на всеки един от трите члена в дясната част на ур. 3.7 е както следва: $F_{1,4}$ е свободната енергия на двумерна бинарна смес от нелокализирани взаимодействащи молекули. Членът $F_2$ в ур. 3.7 отчита локализираната (от лангмюров тип) адсорбция на противойони, напр. $Na^+$, върху функционалните групи на йоните на ПАВ.

### 2.3.3. Адсорбционни изотерми

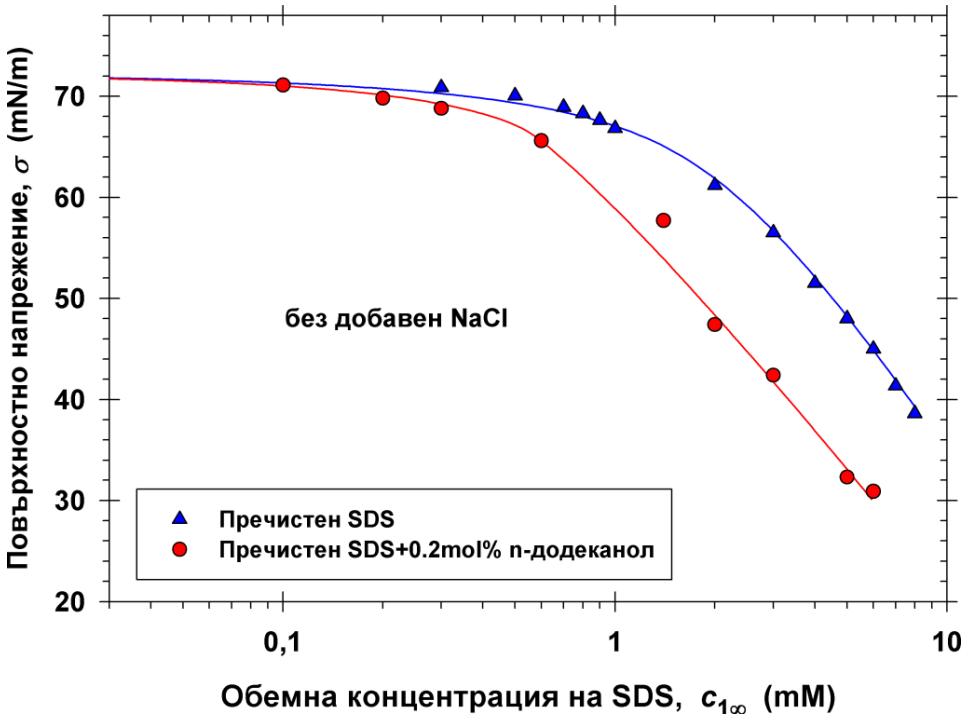
Адсорбционните изотерми могат да бъдат получени чрез приравняването на израза за повърхностния химичен потенциал, $\mu_{is}$, на $i$-тия повърхностно активен компонент, към химичния му потенциал в разтвора, т.е. при предположение за наличие на равновесие между повърхността и разтвора [28]. Адсорбционните изотерми на съответния повърхностно активен компонент има вида:

$$K_1 a_{1s} = \frac{\alpha_{11}(\Gamma_1 - \Gamma_2)}{1-\alpha(\Gamma_1+\Gamma_4)} \exp\left[\frac{(2\alpha_{11}-\alpha)\Gamma_1 + (2\alpha_{14}-\alpha)\Gamma_4}{1-\alpha(\Gamma_1+\Gamma_4)}\right]$$

$$-\frac{2}{kT}(\beta_{11}\Gamma_1 + \beta_{14}\Gamma_4) + \frac{\beta_e}{kT}(2\Gamma_1 - \Gamma_2) \tag{3.23}$$

$$K_4 a_{4s} = \frac{\alpha_{44}\Gamma_4}{1-\alpha(\Gamma_1+\Gamma_4)} \exp\left[\frac{(2\alpha_{14}-\alpha)\Gamma_1 + (2\alpha_{44}-\alpha)\Gamma_4}{1-\alpha(\Gamma_1+\Gamma_4)} - \frac{2\beta_{14}\Gamma_1 + 2\beta_{44}\Gamma_4}{kT}\right] \tag{3.24}$$

В тези изрази параметрите $\alpha_{11}$, $\alpha_{14}$ и $\alpha$ имат смисъл на изключени площи, а $\beta_{11}$, $\beta_{14}$, $\beta$ и $\beta_e$ на параметри на взаимодействие. И едните и другите са неизвестни и подлежат на изчисляване или определяне чрез напасване. Адсорбциите на йоните на ПАВ, противойони и нейонното ПАВ са означени съответно с $\Gamma_1$, $\Gamma_2$ и $\Gamma_4$, а адсорбционните параметри и активностите на йоните на ПАВ и нейонно ПАВ са съответно $K_1$, $K_2$, $a_{1s}$ и $a_{2s}$. По подобен начин получаваме обобщена форма на изотермата на Щерн за противойоните:




**Фигура 2.3.** Сравнение на данните на Таджима и съавтори [51] за пречистен SDS без додеканол, с данните на Фолхард и Емрих [22] за SDS, който съдържа 0.2 мол.% додеканол. Непрекъснатите криви представят теоретичните криви получени: (i) чрез модела от Глава 1 за чист SDS и (ii) чрез модела от раздел 2.3 за смес от SDS и додеканол.

$$K_2 a_{2s} = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1 - \Gamma_2} \exp\left(-\frac{\beta_e \Gamma_1}{kT}\right) \tag{3.26}$$

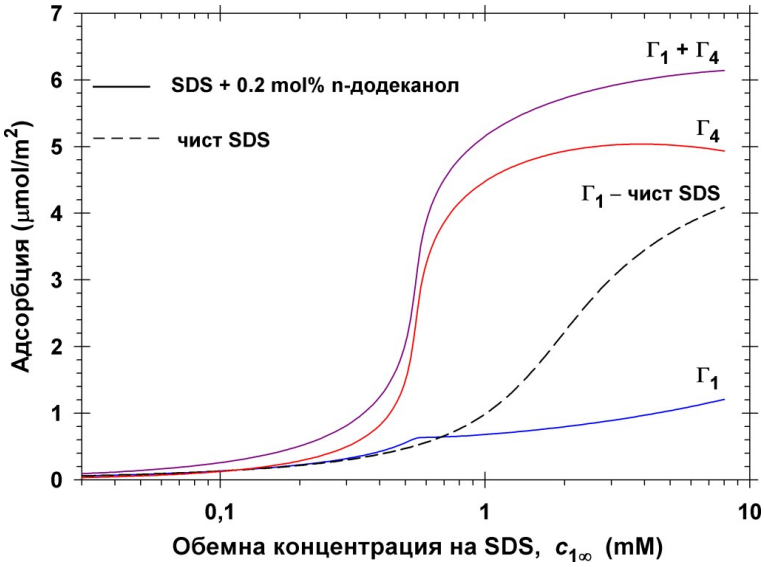
която може да бъде редуцирана до конвенционалната изотерма на Щерн за $\beta_e = 0$, при допускането, че дебелината на слоя на Щерн е нула ($\delta_s = 0$). Това допускане е обосновано в раздел 2.4.1. В ур. 3.26 $K_2$ и $a_{2s}$ са съответно адсорбционния параметър и активността на

противойоните.

Адсорбционното уравнение на Гибс, което трябва да се удовлетворява от всеки термодинамичен модел, може да бъде представено във вида [7]:

$$\frac{d\pi_a}{kT} = \Gamma_1 d\ln a_{1s} + \Gamma_2 d\ln a_{2s} + \Gamma_4 d\ln a_{4s} \qquad (T = \text{const.}) \qquad (3.27)$$

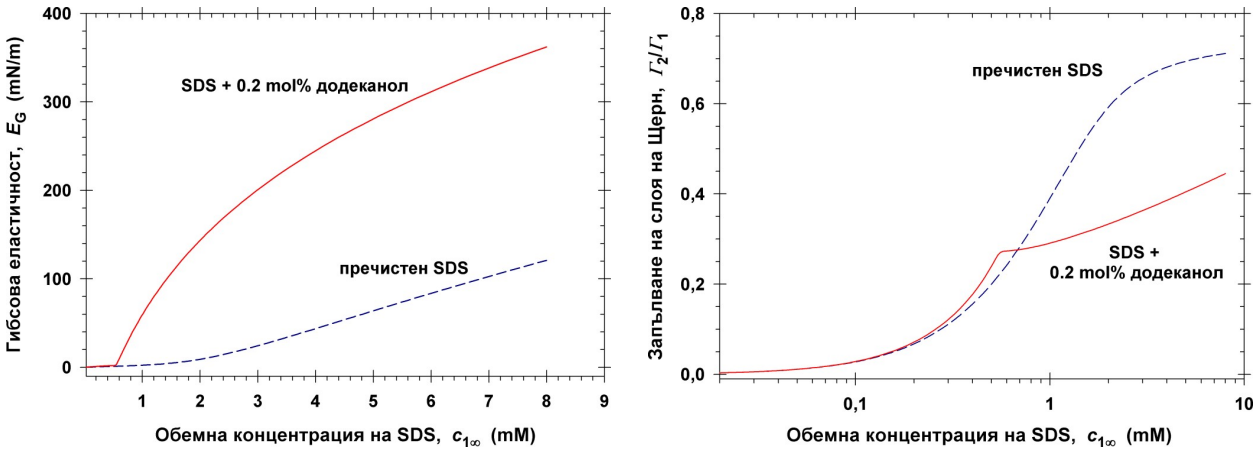
Ако в ур. 3.27 се замести $\pi_a$ от ур. 3.17 и активностите $a_{is}$, $i = 1, 2, 4$, от уравнения 3.23, 3.24 и 3.26, може да се провери, че ур. 3.27 се удовлетворява от представения по-горе модел, както и трябва да бъде. Друг начин за проверка на коректността на получения теоретичен израз е дали той удовлетворява уравнението на Ойлер [7]. Заместването на $a_{1s}$, $a_{2s}$, и $a_{4s}$ от уравнения 3.23, 3.24 и 3.26 в ур. 3.29 показва след доста пресмятания, че уравнението на Ойлер се удовлетворява за предлагания модел.




**Фигура 2.4.** Теоретични криви за адсорбцията на додецилсулфат ($\Gamma_1$) и додеканол ($\Gamma_4$) пресметнати с използването на пълната система от уравнения (от раздел 2.3.5) и стойностите на параметрите от напасването, показани на Фиг. 2.3. Непрекъснатите линии са пресметнати за смес от SDS и 0.2 mol.% додеканол, а прекъснатите – за чист DDS.

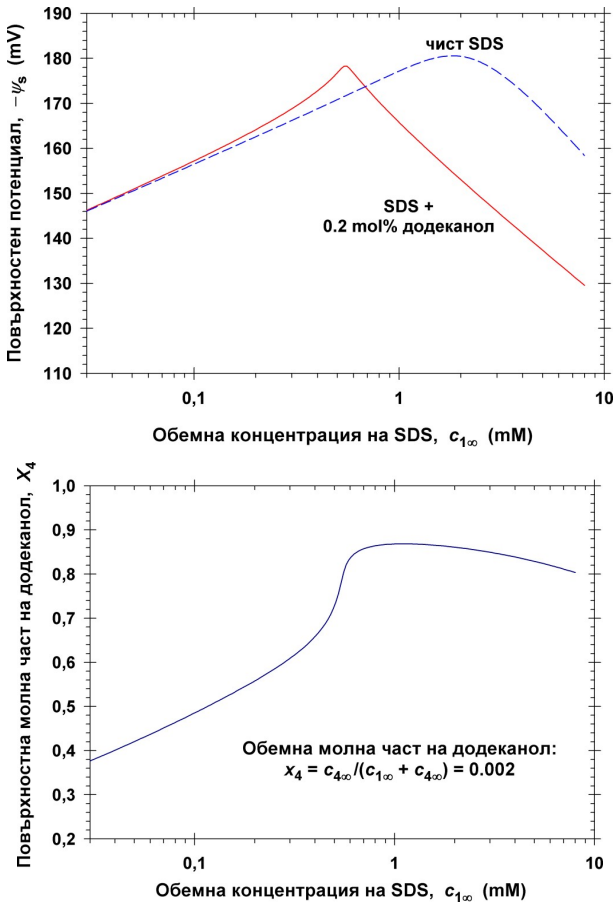
### 2.3.4. Пълна система от уравнения

Крайната цел в настоящата работа е да се получи пълна система от уравнения за изчисляване на повърхностното напрежение като функция на обемната концентрация и концентрацията на добавен




(a) (b)

**Фигура 2.5.** Гибсовата еластичност, $E_G$, и запълването на слоя на Щерн, $\Gamma_2/\Gamma_1$, като функции на обемната концентрация на SDS в разтвора, в случая на отсъствие на додеканол и присъствие на 0.2 mol. % додеканол; виж текста за подробности.




**Фигура 2.6.** (a) Повърхностният електричен потенциал, $\psi_s$, като функция на обемната концентрация на SDS, $c_{1\infty}$. (b) Повърхностната молна част на додеканола, $X_4 = \Gamma_4/(\Gamma_1+\Gamma_4)$, като функция на обемната концентрация на SDS, $c_{1\infty}$, за разтвори със съдържание на додеканол 0.2 mol%.

електролит, $\sigma=\sigma(a_{1\infty},a_{2\infty},a_{4\infty})$. Тъй като за нейонния компонент е в сила $a_{4\infty}=c_{4\infty}$, то остава да се пресметнат стойностите на $\sigma,\psi_s,a_{1s},a_{2s},\Gamma_1,\Gamma_2$ и $\Gamma_4$, посредством съставянето и решаването на система от седем уравнения. За описваната система от йонни и нейонни ПАВ в присъствие на прибавен неамфифилен електролит, моделът на ван дер Ваалс, представен в предишния раздел, съдържа 10 неизвестни параметъра: $E_1,E_2,E_4,\alpha_{11},\alpha_{14},\alpha_{44},\beta_{11},\beta_{14},\beta_{44}$ и $\beta_e$. В дисертацията е показано, че за система SDS+NaCl+додеканол могат да бъдат определени предварително стойностите на 9 от тези параметри от налични данни или от връзки между параметрите. На базата на такова предварително определяне на стойностите на параметрите в модела, в раздел 2.4.3 са напаснати данни с помощта на разработения модел с използването на *само един* параметър за напасване, $\alpha_{44}$.

## 2.4. Сравнение на двукомпонентния модел на ван дер Ваалс с експериментални данни

### 2.4.1. Определяне на стойността на параметъра $\beta_e$

Стойностите на параметъра $\beta_e$ са пропорционални на разстоянието, $\delta_s$, между равнините, в които се намират главите на адсорбираните молекули ПАВ и свързаните противойони. Заради това, $\delta_s$ може да се нарече "дебелина на слоя на Щерн". За да се определи стойността на $\beta_e$ (и $\delta_s$) извършихме напасване с теоретичния модел на набор от експериментални данни за изотермата на повърхностното напрежение на натриев додецилсулфат (SDS), за 11 различни концентрации на NaCl (добавен електролит).

И при двата модела са зададени стойностите на следните параметри: $E_2$ = 1.64, $\delta_1=2$ nm и $\delta_2=0.7$ nm (същите като в Глава I). При модела, в който $\delta_s\neq 0$, са варирани стойностите на 4 параметъра: безразмерната адсорбционна енергия за $DS^-$ йона, $E_1$; изключената площ за $DS^-$ йона, $\alpha\equiv\alpha_{11}$; безразмерния параметър на взаимодействие $\hat{\beta}=2\beta_{11}/kT\alpha_{11}$ и безразмерния параметър $\hat{\beta}_e$. Стойността на стандартното отклонение е дадена в последната колона на Табл. 2.4 за всеки от използваните модели. Тя е по-ниска за модела с $\delta_s\neq 0$, което не е неочаквано, тъй като в този модел има 4, а не 3 параметъра за напасване (повече степени на свобода). Що се касае до стойностите на останалите параметри, приведени в таблицата, при $\delta_s\neq 0$, са получените по-високи стойности на $E_1$ (втори стълб на Табл. 2.4). От друга страна, напасването и по двата модела, дава еднакви стойности на параметъра $\alpha$ (трети стълб на Табл. 2.4). Ако стойностите на $\alpha$ и $\hat{\beta}_e$ се заместят в ур. 4.1, ще се получи

$$\delta_s = \frac{\epsilon_s kT\alpha}{4\pi e^2}\hat{\beta}_e < \frac{\epsilon kT\alpha}{4\pi e^2}\hat{\beta}_e = 0.048\text{nm} \tag{4.2}$$

Уравнение 4.2 показва, че стойността на $\delta_s$ е много по-малка, отколкото диаметъра на водната молекула. От физична гледна точка това означава, че практически $\delta_s = 0$, т.е. равнините на функционалните групи на ПАВ и на противойоните съвпадат. Последният резултат може да бъде обяснен по различни начини: (i) противойоните се вмъкват между функционалните групи, (ii) 50% от противойоните са разположени под и 50% над равнината на функционалните групи, или (iii) монослоят на адсорбирания ПАВ е нагънат от флуктуационни капилярни вълни, които размиват разликата между двете равнини. Каквато и да е причината, оттук нататък ще приемаме, че $\delta_s = 0$ и съответно $\beta_e = 0$. Така броят параметри в теоретичния адсробционен модел, които ще бъдат варирани при напасване на ескпериментални данни, се намалява с още един.

### 2.4.2. Връзки между параметрите $\alpha_{ii}$ и $\beta_{ii}$

За намирането на връзки между $\alpha_{ij}$ и $\beta_{ij}$ ще използваме подхода на Гърков и съавтори [62], за намиране на връзки между параметрите $\alpha_{11}, \alpha_{14}, \alpha_{44}, \beta_{11}, \beta_{14}$ и $\beta_{44}$. Първо, $\alpha_{ij}$ е пропорционално на квадрата от разстоянието, $r_{ij}$, между центровете на две съседни молекули, което довежда до следния израз за $\alpha_{14}$ [62]:

$$\alpha_{14} = \left(\frac{\sqrt{\alpha_{11}} + \sqrt{\alpha_{44}}}{2}\right)^2 \tag{4.3}$$

Освен това:

$$\beta_{ij} = \frac{\pi a}{3 r_{ij}^3} \tag{4.6}$$

където $a$ е параметър на взаимодействие, за който се приема, че има едни и същи стойности за SDS и додеканол, тъй като въглеводородните им вериги са идентични. С използването на връзката $\alpha_{ii} \propto r_{ii}^2$, от ур. 4.6 могат да бъдат получени следните полезни изрази:

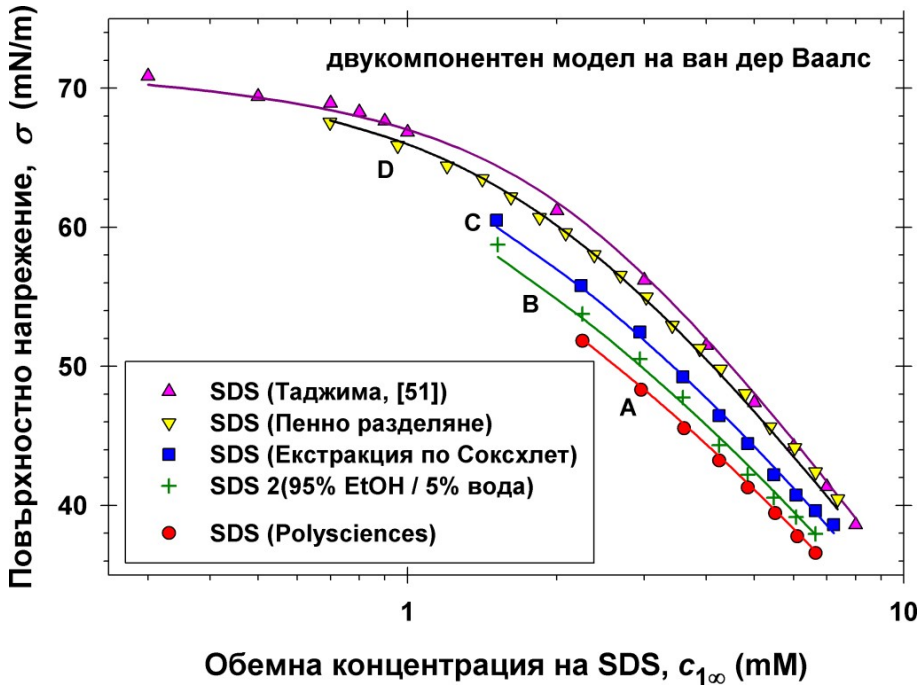
$$\beta_{14} = \left(\frac{\alpha_{11}}{\alpha_{14}}\right)^{3/2} \beta_{11} \qquad \beta_{44} = \left(\frac{\alpha_{11}}{\alpha_{44}}\right)^{3/2} \beta_{11} \tag{4.7}$$

В нашия случай полагаме $\alpha_{11} = \alpha$ и $\beta_{11} = \alpha_{11} kT\hat{\beta}/2$ , където стойностите на $\alpha$ и $\hat{\beta}$ се взимат от първия ред на Табл. 2.4 (за $\delta_s = 0$); това са данните получени от напсването на данните за чист SDS (без додеканол). След това $\alpha_{14}$ се пресмята по ур. 4.3 и накрая за зададена стойност на $\alpha_{44}$, чрез ур. 4.7, се пресмятат стойностите на $\beta_{14}$ и $\beta_{44}$. Следователно от всичките шест параметър $\alpha_{ij}$ и $\beta_{ij}$ само един, $\alpha_{44}$, остава все още неопределен. В следващия раздел, стойността на параметъра $\alpha_{44}$ е получена при напасването на данните за изотермата на повърхностното напрежение на смес от SDS и додеканол.

### 2.4.3. Тест на теоретичния модел спрямо данни за смес от SDS и додеканол

Експерименталните точки на Фигура 2.3 са (i) данни на Таджима и сътрудници [51] за пречистен (от додеканол) SDS и (ii) данни на Фолхард и Емрих [22] за SDS, който съдържа 0.2 mol.% додеканол.

В тази глава данните на Таджима и съавтори [51–53], са използвани като стандартен (еталонен) набор от данни за чист SDS, без додеканол. Теоретичната крива, която ги описва (на Фиг. 2.3), е пресметната с използването на стойностите на параметрите от първия ред на




**Фигура 2.7.** Зависимост на повърхностното напрежение, $\sigma$, от обемната концентрация на SDS, $c_{1\infty}$: горната крива описва данните на Таджима и съавтори [51], а долните, данните на Хайнс [21] за проби от SDS с различни степени на пречистване. Напасването е извършено чрез двукомпонентния модел на ван дер Ваалс; определените от приближението молни части додеканол са нанесени в Табл. 2.5.

Табл. 2.4.

### 2.4.4. Числени резултати и обсъждането им

След като стойностите на параметрите на модела бъдат определени, е възможно чрез тях да се пресметнат различни свойства на адсорбционния слой, като стойностите на адсорбцията на SDS и додеканол, $\Gamma_1$ и $\Gamma_4$, Гибсовата еластичност, $E_G$, запълването на слоя на Щерн с адсорбирани противойони, $\Gamma_2/\Gamma_1$, повърхностния електричен потенциал, $\psi_s$, и др., виж Фигури 2.4–2.6. На фигурите са сравнени пресметнатите стойности за разтвори на смеси от SDS и додеканол, с тези за разтвори на чист SDS. Всички теоретични криви са пресмятани

**Таблица 2.5.** Изчислени стойности на обемната молна част на додеканол, $x_4$, в проби от натриев додецилсулфат (SDS). Експерименталните данни за изотермите на повърхностното напрежение и теоретичните криви са представени на Фиг. 2.7.

| Произход на пробата от SD | $x_4$ ($\times 10^{-4}$) | стандартно отклонение (mN/m) |
|---|---|---|
| (A) Polysciences | 9.59 ± 0.45 | 0.40 |
| (B) 95% EtON / 5% $H_2O$ | 7.97 ± 0.42 | 0.39 |
| (C) Екстракция по Соксхлет | 5.71 ± 0.49 | 0.46 |
| (D) Пенно разделяне | 2.30 ± 0.65 | 0.54 |

с използването на пълната система от уравнения, представяща модела на ван дер Ваалс за смес от йонно и нейонно ПАВ.

При пресмятанията, стойността на молната част на додеканола в обема на разтвора е зададена, съответно, 0 и 0.002 за кривите за чист SDS и сместа от SDS и додеканол. Използваните стойности на параметрите са тези от раздел 4.3: $E_1 = E_4 = 12.53$; $E_2 = 1.64$; $\alpha_{11} = 29.76$ Å$^2$; $\alpha_{14} = 24.74$ Å$^2$; $\alpha_{44} = 20.19$ Å$^2$; $\beta_{11} = 1.013 \times 10^{-15}$ J.m$^2$.mol$^{-1}$; $\beta_{14} = 1.336 \times 10^{-15}$ J.m$^2$.mol$^{-1}$, $\beta_{44} = 1.813 \times 10^{-15}$ J.m$^2$.mol$^{-1}$ и $\beta_e = 0$; $\delta_1 = \delta_4 = 2$ nm; $\delta_2 = 0.7$ nm.

Фигура 2.4 показва пресметнатите стойности за адсорбцията на додецилсулфат, $\Gamma_1$, додеканол, $\Gamma_4$, и пълната адсорбция, $\Gamma_1 + \Gamma_4$, като функция на концентрацията на SDS. Вижда се, че в случая на смес от SDS и 0.2 mol.% додеканол, адсорбцията $\Gamma_4$ е значителна, и дори е преобладаваща в адсорбционния слой ($\Gamma_4 > \Gamma_1$). Причината е, че DS$^-$ са изтласкани от отрицателно заредения адсорбционен слой, и подповърхностната концентрация на DS$^-$, $c_{1s} = c_{1\infty}\exp(-\Phi_s)$, става по-малка от концентрацията на нейонния додеканол: $c_{4s} = c_{4\infty}$. С нарастване на обемната концентрация на SDS, $c_{1\infty}$, адсорбцията $\Gamma_1$ също нараства, което води до нарастване на $\Phi_s$ (Фиг. 2.6a) и степента на отблъскване на йоните DS$^-$ от повърхността. Това води до по-ниски стойности на $\Gamma_1$ от тези за $\Gamma_4$ в целия диапазон на концентрации, под критичната концентрация на мицелообразуване (Фиг. 2.4). Прекъсната линия на Фиг. 2.4 показва, че при една и същата обемна концентрация на SDS, адсорбцията на додецилсулфатните йони, $\Gamma_1$, е по-голяма за разтвора на чист SDS. Това не е изненадващо, понеже за $x_4 = 0.002$ значителна част от повърхността е недостъпна за адсорбция на DS$^-$ йоните, защото е заета от молекулите на додеканола.

Наблюдавано е, че в зависимост от отношението на смесване и условията в системата (обемна концентрация, температура), може да се наблюдава или да не се наблюдава фазов преход. При фазов преход, започват да се образуват области с двумерни „капки“ от n-додеканол. Те се сливат в хомогенна течна фаза, която съдържа 100% додеканол и измества напълно SDS от повърхността [22].

На Фигура 2.5a са сравнени стойностите на Гибсовата еластичност, $E_G$, за разтвори на SDS с или без додеканол. Вижда се, че за високи концентрации на SDS, $c_{1\infty} > 0.7$ mM, стойностите на $E_G$ са по-високи за разтвора, който съдържа додеканол. Резултатът е свързан с факта, че в присъствието на додеканол, пълната адсорбция, $\Gamma_1 + \Gamma_4$, е значително по-висока отколкото при разтвор на чист SDS: сравнение на горната крива на Фиг. 2.4 с прекъснатата линия на същата фигура. Кривите на Фиг. 2.5a, показват стабилното нарастване на стойностите на $E_G$ при прибавянето на додеканол към разтворите на SDS, което е в съгласие с резултатите получени в [67–70], описващи подобен ефект и неговото влияние върху пени и пенни филми. Например, в [69] е описано как прибавянето на 1 mol.% додеканол към чист SDS, води до време на живот на филмите, което е 10 пъти по-дълго, отколкото в случая на отсъствието на додеканол.

Фигура 2.5b показва запълването на слоя на Щерн, $\Gamma_2/\Gamma_1$, от адсорбирани противойони, като функция на обемната концентрация на SDS. При високи концентрации на SDS, стойностите и на $\Gamma_1$ и на $\Gamma_2/\Gamma_1$, са по-високи за разтвор на чист SDS. Това може да се обясни с факта, че когато адсорбцията на додецилсулфатни йони, $\Gamma_1$, е висока, се поражда висок повърхностен електричен потенциал, $\Phi_s$ (виж Фиг. 2.6a), който предполага висока подповърхностна концентрация на противойони, което от гледна точка на изотермата на Щерн, води до висока стойност на запълването, $\Gamma_2/\Gamma_1$. Стойността на $\Gamma_2/\Gamma_1$ може да варира от 0.4 до 0.7, съответно за разтвори със и без додеканол (Фиг. 2.5b).

Фигура 2.6a показва изчисления повърхностен електричен потенциал, като функция на

обемната концентрация на SDS, $c_{1\infty}$, за разтвори на чист SDS и за разтвор на SDS и 0.2 mol.% додеканол. Кривите на Фиг. 2.6a имат максимум при различни стойности на $c_{1\infty}$. Подобна немонотонна зависимост е наблюдавана в Глава I. Такова поведение може да се дължи на конкуренцията на два ефекта: (i) нарастването на повърхностния електричен потенциал с нарастване на адсорбцията, $\Gamma_1$, и (ii) намаляването на повърхностния електричен потенциал с нарастване на йонната сила, $I$, причинено от прибавянето на ПАВ, който сам по себе си е електролит. При високи концентрации на SDS, ефектът (ii) става преобладаващ, което обяснява наблюдавания максимум. Освен това, ефектът (i) е слаб при разтвори, които съдържат додеканол (стойността на $\Gamma_1$ е по-ниска за такъв разтвор, Фиг. 2.4), което довежда до изместването на максимума наляво (Фиг. 6a).

Фиг. 2.6b представя зависимостта на молната повърхностна част на додеканола, $X_4 = \Gamma_4 / (\Gamma_1 + \Gamma_4)$, от обемната концентрация, $c_{1\infty}$, за разтвори на смес от SDS и 0.2 mol.% додеканол. Най-интересният за отбелязване факт е, че неочаквано за ниската стойност на обемна молна част на додеканол, $x_4 = c_{4\infty} / (c_{1\infty} + c_{4\infty})$ = 0.002, съответната повърхностна молна част е много висока, $0.38 \le X_4 \le 0.86$. Освен това, при високите концентрации на SDS, $c_{1\infty} > 0.1\,\mathrm{mM}$, повърхностната молна част на додеканола е по-висока от тази на додецилсулфатните йони, чиято обемна молна част е $x_1$ = 0.998. Последният факт може да бъде използван за определяне на следи от додеканол в дадена проба от SDS чрез анализ на данните за повърхностното напрежение (виж раздел 2.5); такъв метод би бил много по-чувствителен, отколкото който и да е обемен аналитичен метод.

Един начин за намаляване на повърхностната молна част на додеканола е добавянето на електролит (например NaCl), който понижава повърхностния електричен потенциал $|\psi_s|$ и това позволява главният ПАВ, SDS, да се адсорбира и да измести додеканола от адсорбционния слой, виж раздел 2.5.

### 2.5. Определяне на неизвестно количество додеканол

Такъв анализ е важен, защото наличието дори на следи от додеканол в дадена проба от SDS, може да има голям ефект върху свойствата на адсорбционния слой, виж Фиг. 2.4–2.6. Съответно, повърхностното напрежение на разтворите на SDS, може да служи като най-чувствителен индикатор за наличието на следи от додеканол.

Ако са налице данни за изотермата на повърхностното напрежение на дадена проба от SDS, както е показано на Фиг. 2.7, е възможно да се определи молната част на додеканола, $x_4$, чрез напасване с модела на експерименталните данни. В този случай се използва само един параметър за напасване, $x_4$.

За определяне на съдържанието на додеканол в проби от SDS, с различна степен на пречистване са използвани данни на Хайнс [21]. Първата проба е SDS (екстра пречистен), закупен от Polysciences Inc. (Warrington, PA) и описан със степен на чистота 99.5% (най-долната крива на Фиг. 2.7). Първо, материалът е бил двойно прекристализиран из разтвор от 95% етанол и 5% вода; съответните данни на Фигура 2.7 са отбелязани със символа „+“. Следващата степен на пречистване е извършена чрез тридесет и шест часова екстракция с диетилов етер в екстрактор на Соксхлет [21,72] – квадратчетата на Фиг. 2.7. Последната степен на пречистване е извършена в апарат за пенно разделяне. Изторемите на повърхностното напрежение за всичките степени на пречистване, са сравнени с данните на Таджима и съавтори [51], които са избрани за еталонни за чист SDS. Теоретичните криви са построени с помощта на двукомпонентния адсорбционен модел на ван дер Ваалс. От напасването на данните с модела, е определена обемната молна част на додеканола, $x_4$, за всяка от пробите SDS.

### 2.6. Изводи към Глава II

Детайлният анализ на експерименталната изотерма на повърхностното напрежение, е използван като метод за пълно количествено охарактеризиране на адсорбционния слой, включително определяне на адсорбцията на ПАВ, повърхностния електричен потенциал, гибсовата еластичност и др. Инструментът за теоретичен анализ е адсорбционният модел на ван дер Ваалс. Напасването на експерименталните данни за изотермата на повърхностно напрежение за алканоли и две анионни ПАВ, дава стойности на изключената площ за молекула, които са равни на геометричната площ на молекулното напречно сечение (Табл. 2.1 и 2.3), и стойности на адсорбционните енергии в съгласие с правилото на Траубе.

Една от целите на тази глава е разработването на теоретичен метод за определяне на малки количества (следи) от додеканол в проби от SDS. Тъй като молекулите на додеканола и SDS имат различни изключени площи, в раздел 3 на тази глава, е направено съответното обобщение на адсорбционния модел на ван дер Ваалс за случая на двукомпонентен адсорбционен слой, с отчитане на свързването на противойони в слоя на Щерн. От пълния израз за повърхностния излишък на свободната енергия, чрез диференциране, е получено двумерното уравнение на състоянието и изрази за повърхностния химичен потенциал, за адсорбционните изотерми на различните компоненти и за повърхностната еластичност на разтягане. Въпреки че двукомпонентният модел на ван дер Ваалс съдържа 10 параметъра, показахме, че 9 от тях могат да бъдат определени предварително от експериментални данни и теоретични връзки. По този начин напасването на данните с модела се извърша чрез варирането един единствен параметър. Адекватността на модела е проверена успешно спрямо данни за изотермата на повърхностното напрежение на разтвори на SDS с известно съдържание на додеканол.

Пресметнатите криви показват, че присъствието на малки количества додеканол, като примес в изходната проба от SDS, води до значително нарастване на пълната адсорбция и повърхностната еластичност (Фиг. 2.4 и 2.5a), но причиняват понижаване на стойността на повърхностния електричен потенциал и запълването на слоя на Щерн (Фиг. 2.5b и 2.6a). По-интересният резултат е, че наличието на относително малки (0.2 mol.%) количества додеканол в пробите от SDS, може да доведе до доминиращо съдържание на додеканол (до 86 mol.%) в смесения адсорбционен слой (Фиг. 2.6b).

Разработеният теоретичен модел и изчислителната процедура, които бяха приложени към системата „SDS + додеканол“ на повърхността въздух-вода, са подходящи и за количествен на адсорбцията от разтвори на други смеси от йонни и нейонни ПАВ, както и за повърхност масло-вода.

---

# ГЛАВА III
# Адсорбционна кинетика на йонни ПАВ след големи начални отклонения от равновесие. Ефект от повърхностната еластичност

---

### 3.1.Увод към Глава III

В експеримента често се срещат ситуации с големи начални отклонения от равновесие. За този случай, няма аналитичен израз за динамичното повърхностно напрежение, тъй като изотермите, от които би следвало да бъде изведен изразът, с изключение на тази на Хенри, са нелинейни. Хансен [12] е получил израз за подповърхностната концентрация на нейонно ПАВ, $c_{1s}(t)$, при $t \to \infty$.

Целта ни в настоящата глава е да доразвием теорията за случая на големи начални

смущения и да получим обобщение на формулата на Хансен за йонни ПАВ. Под големи отклонения от равновесие ще разбираме такива отклонения, при които се създава “нова” повърхност, т.е. няма адсорбция на ПАВ и двоен електричен слой в момента на формирането й. След нейното създаване, повърхността се оставя да релаксира без последващи смущения.

### 3.2. Равновесно състояние и основни кинетични уравнения

При динамичното разглеждане ще приемаме, че съществува равновесие между повърхността и подповърхността, което означава, че процеса на адсорбция се извършва под електродифузионен контрол.

Ще приемем, че противойоните получени при разтварянето на ПАВ и добавения електролит са идентични, напрмер разтвор на натриев додецилсулфат (SDS) с добавен NaCl. За очакване е в щерновия слой да няма свързване на койони от добавения неамфифилен електролит (напр. $Cl^-$). Разликата между стойностите на адсорбцията на йоните на ПАВ и противойоните, определя повърхностната плътност на заряда, която при равновесие е свързана с повърхностния потенциал чрез формулата на Гуи [41,30,34]. Уравнението на Поасон-Болцман описва равновесното разпределение на електричния потенциал в ДЕС [40].

Притокът на йони към повърхността расте с нарастването на градиента на концентрацията, $|\vec{\nabla} c_1|$, но намалява с повишаването на градиента на електричния потенциал, $|\vec{\nabla}\psi|$. Двата ефекта се компенсират взаимно, но със слаб превес на ефкета от $|\vec{\nabla} c_1|$ (в противен случай не би имало адсробция). За противойоните тенденцията е в обратна посока, с доминиращ ефект на $|\vec{\nabla}\psi|$. Граничните условия в обема на разтвора (при $x\to\infty$) са:

$$c_i(\infty,t)=c_{1\infty} \qquad (i=1,2,3) \qquad \psi(\infty,t)=0 \tag{2.18}$$

Дълговременната асимптотика на релаксацията на адсорбцията при малки отклонения от равновесие, има вида:

$$\frac{\Delta\Gamma_i(t)}{\Delta\Gamma_i(0)}\equiv\frac{\Gamma_i(t)-\Gamma_i^{(e)}}{\Gamma_i(0)-\Gamma_i^{(e)}}=\sqrt{\frac{\tau_i}{\pi t}} \qquad (t\to\infty,\ i=1,2) \tag{2.21}$$

където релаксационното време на адсорбцията $\tau_i$ се дефинира с израз изведен в дисертацията. Резултататът за дълговременната асимптотика на релаксацията на повърхностното напрежение (при малки отклонения от равновесие) е:

$$\frac{\Delta\sigma(t)}{\Delta\sigma(0)}\equiv\frac{\sigma(t)-\sigma^{(e)}}{\sigma(0)-\sigma^{(e)}}=\sqrt{\frac{\tau_\sigma}{\pi t}} \qquad (t\to\infty) \tag{2.32}$$

където за $\tau_\sigma$ също е изведен израз, виж ур. 5.11.

### 3.3. Големи отклонения от равновесие

#### 3.3.1. Формулиране на задачата

Задачата за големи отклонения от равновесие се отнася за система, в която е създадена *нова* (без адсорбирано ПАВ) повърхност на разтвор на йонно ПАВ. В такъв случай са в сила следните начални условия:

$$c(x,0)\equiv c_{i\infty} \qquad \Gamma_i(0)=0 \qquad \psi(x,0)\equiv 0 \qquad (i=1,2,3) \tag{3.1}$$

След създаването на новата повърхност, системата повече не се подлага на външни смущения и се оставя свободно да релаксира. Йоните на ПАВ и противойоните започват спонтанно да се адсорбират върху създадената чиста повърхност. Това довежда до дифузионен пренос на йони към повърхността. Адсорбирайки се върху новата повърхност,

йоните на ПАВ я зареждат и и се появява ДЕС. Еволюцията на такава система може да бъде описана с помощта на интегрална трансформация на Лаплас по времето. Прилагането й върху дифузионните уравнения и уравнението на Поасон-Болцман дава:

$$s\tilde{C}_i - C_{i0}(y) = \frac{\partial J_i}{\partial y} \qquad (i = 1,2,3) \tag{3.7}$$

$$s\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial y} = \frac{1}{2}\left(J_2 - J_1 - J_3\right) - \frac{d\phi^{(e)}}{dy} \tag{3.8}$$

където $\tau_i$ и $\tilde{\Phi}$ са лапласовите образи на концентрациите на йоните и на електричния потенциал, $s$ е лапласовия параметър, $\phi^{(e)}$ е равновестният потенциал, който е свързан с равновесните концентрации, $C_{i0}$, както следва:

$$C_{i0} = \eta\left[1 - \exp\left((-1)^i \phi^{(e)}\right)\right] \qquad (i = 1,2,3) \tag{3.9}$$

Лапласовите опрази на електродифузионните потоци, $J_i$, са:

$$J_i = (-1)^i d_i\left[(-1)^i \frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial y} - \tilde{C}_i \frac{d\phi^{(e)}}{dy} - \eta_i \exp\left((-1)^i \phi^{(e)}\right)\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial y} - N_i\right] \tag{3.10}$$

където $N_i$ е нелинеен член.

### 3.3.2. Дълговременна асимптотика и итерационна процедура

Системата от уравнения 3.7–3.8 (заедно с ур. 3.10) няма аналитично решение. Нашата цел е да намерим нейно асимптотично решение при големи времена, $t \to \infty$, т.е. за $s \to 0$. За целта ще използваме следната итерационна процедура. При големи времена, т.е. при $s \to 0$, нелинейният член $N_i$ в ур. 3.10 може да бъде пренебрегнат. Тази първа апроксимация позволява да се получи линейна система от четири диференциални уравнения, 3.8 и 3.10 (за $i$ = 1,2,3), от които да се определят неизвестните функции $J_1$, $J_2$, $J_3$ и $\tilde{\Phi}$ (функцията $\tilde{C}$ може да бъде намерена от ур. 3.7). От решението на линейната система определяме асимптотичното поведение линейните членове в дясната част на ур. 3.10 при $s \to 0$:

$$\tilde{C}_i \propto \frac{\partial \tilde{C}_i}{\partial y} \propto \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial y} \propto \frac{1}{\sqrt{s}} \qquad (s \to 0) \tag{3.12}$$

Замествайки резултата в ур. 3.11 намираме асимптотичното поведение на нелинейните членове $N_1$, $N_2$ и $N_3$:

$$\lim_{s \to 0}\left(\frac{N_i}{\tilde{C}_i}\right) = a \lim_{s \to 0}\left(\sqrt{s}\ln s\right) \qquad (i = 1,2,3) \tag{3.13}$$

където $a$ е константа независеща $s$.

### 3.3.3. Решение на линейната нехомогенна задача

Линейната система от диференциални уравнения, получената чрез пренебрегване на налинейните членове, е *нехомогенна*, поради наличието на членовете $C_{i0}(y)$ и $d\phi^{(e)}/dy$ в ур. 3.7 и ур. 3.8. Известно е [53], че решението на подобна линейна нехомогенна система от уравнения може да се търси като сума от решението на хомогенната задача, $J_i^{(h)}$, и едно частно решение на нехомогенната задача, $J_i^{(nh)}$.

Частното решение на нехомогенната задача е

$$J_i^{(\mathrm{nh})}=2\eta_i\left[1-\exp\left((-1)^i\frac{\phi^{(\mathrm{e})}}{2}\right)\right]+O(s) \tag{3.17}$$

$$\tilde{\Phi}^{(\mathrm{nh})}=O(s) \tag{3.18}$$

Линейната *хомогенна* задача е идентична с тази решена в [39]. Решението при $s\to 0$ има вида:

$$J_1^{(\mathrm{h})}=\eta\left(-A_1F_1+A_2F_2\right)+A_3F_3+O(s) \tag{3.20}$$

$$J_2^{(\mathrm{h})}=\left(A_1F_1+A_2F_2\right)\exp\left(\phi^{(\mathrm{e})}\right)+O(s) \tag{3.21}$$

$$J_3^{(\mathrm{h})}=(1-\eta)\left(-A_1F_1+A_2F_2\right)-A_3F_3+O(s) \tag{3.22}$$

където $A_1$, $A_2$ и $A_3$ са константи, определящи се от граничните условия, а $F_1$, $F_2$ и $F_3$ са известни функции на $y$ и $s$ [39].

### 3.4. Релаксация на адсорбцията след големи начални отклонения

Отклоненията на адсорбцията, $\Gamma_i$, и подповърхностната концентрация, $c_{is}$, от равновесните им стойности (с горен индекс "е"), се дефинират като

$$\Delta\Gamma_i(t)\equiv\Gamma_i(t)-\Gamma_i^{(\mathrm{e})} \qquad \Delta c_{i\mathrm{s}}(t)\equiv c_{i\mathrm{s}}(t)-c_{i\mathrm{s}}^{(\mathrm{e})} \tag{4.1}$$

Крайният резултат за дълговременната асимптотика на релаксацията на адсорбцията има вида:

$$\frac{\Gamma_i^{(\mathrm{e})}-\Gamma_i(t)}{\Gamma_1^{(\mathrm{e})}}=\sqrt{\frac{t_i}{\pi t}} \qquad (t\to\infty,\ i=1,2) \tag{4.6}$$

$t_1$ и $t_2$ са характерните релаксационни времена, съответно на адсорбцията на йоните на ПАВ и на противойоните, при *големи* отклонения от равновесие. Трябва да отбележим, че $t_1$ и $t_2$ зависят от равновесните свойства на разтвора на ПАВ и неговата повърхност, а също така и от дифузионните коефициенти на разтворените вещества.

В случая на *високи концентрации на добавен електролит*:

$$t_i=\tau_i=\left[\frac{2g_{i1}+g}{p}\sqrt{\frac{1}{D_1}}+\frac{g_{i2}}{p}+\sqrt{\frac{2}{D_2}+\frac{2}{D_3}}\right]^2 \qquad (i=1,2) \tag{4.10}$$

където $D_1$, $D_2$ и $D_3$ са дифузионните коефициенти на ПАВ, противойоните и койоните; $g_{ij}$ ($i,j$=1,2) са коефициенти дефинирани в дисертацията; $p=2+g_{22}-g_{12}$. В случая на *нейонно ПАВ* няма нито противойони, нито койони. Следователно $\Gamma_2\equiv 0$, а оттам $g_{12}=g_{21}=g_{22}=g=0$ и $p=0$, виж ур. 2.23 и 2.24. В този случай се получава известния израз за нейонни ПАВ:

$$t_1=\tau_1=\frac{1}{D_1}\left(\frac{\partial\Gamma_1}{\partial c_1}\right)^2 \tag{4.11}$$

В частния случай на *ниска концентрация на добавен електролит* общият израз за $t_i$ се свежда до

$$t_i=\frac{2\lambda^2}{\kappa^2p^2}\left(\frac{1}{D_1}+\frac{1}{D_2}\right)\left(\zeta^2g_{i1}+g_{i2}+\zeta g\right)^2 \qquad (i=1,2) \tag{4.12}$$

където $\kappa$ е параметърът на Дебай, а $\zeta$ и $\lambda$ са коефициенти дефинирани в дисертацията.

### 3.5. Релаксация на повърхностното напрежение след големи начални отклонения от равновесие

#### 3.5.1. Характерно релаксационно време

Отклоненията на повърхностното напрежение от равновесната му стойност след големи начални смущения, могат да се представят с израза:

$$\Delta\sigma(t)=\Delta\sigma_{\mathrm{a}}(t)+\Delta\sigma_{\mathrm{d}}(t) \tag{5.3}$$

в който

$$\Delta\sigma_{\mathrm{a}}(t)=\sigma_{\mathrm{a}}(t)-\sigma_{\mathrm{a}}^{(\mathrm{e})} \qquad \Delta\sigma_{\mathrm{d}}(t)=\sigma_{\mathrm{d}}(t)-\sigma_{\mathrm{d}}^{(\mathrm{e})} \tag{5.4}$$

С горен индекс "e" са означени съответните равновесни стойности, а с долни индекси “a” и “d” – приноси от адсорбционния и дифузния слоеве.

За малки отклонения от равновесие получаваме:

$$\Delta\sigma_{\mathrm{a}}(t)=-kT\,J_{\Gamma_1}\Delta\Gamma_1(t) \tag{5.6}$$

където

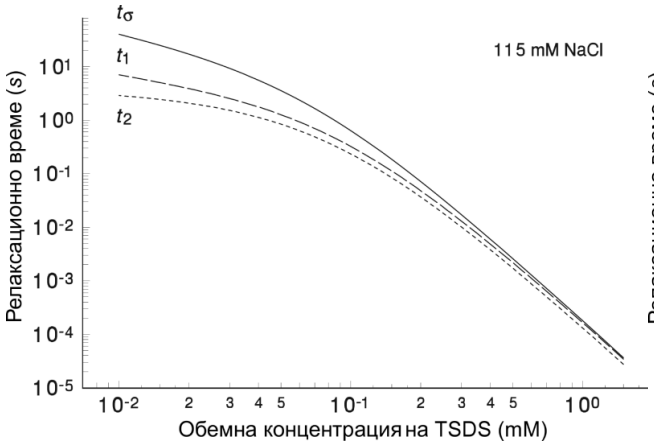
$$J_{\Gamma_1}\equiv\frac{E_{\mathrm{G}}}{kT\,\Gamma_1}$$

е термодинамичен коефициент, а $E_{\mathrm{G}}$ е гибсовата еластичност (виж ур. 6.1). С помощта на изразите за дълговременната асимптотика на релаксацията при големи отклонения от равновесие, за разтвор на йонно ПАВ, получаваме (виж Приложение B):

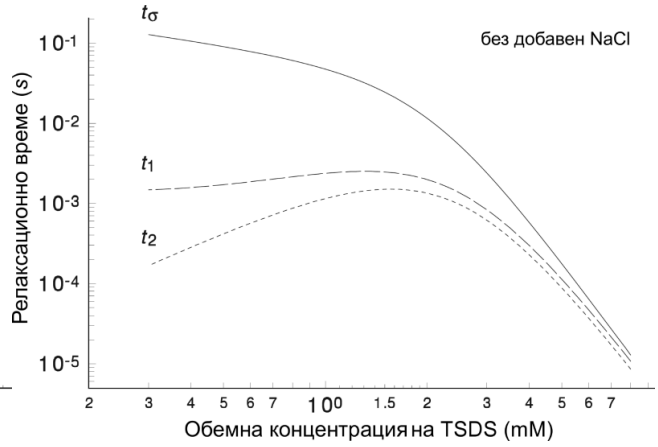
$$\Delta\sigma_{\mathrm{d}}(t)=-kTJ_{\Gamma_1}w\left(\Delta\Gamma_1(t)-\Delta\Gamma_2(t)+\frac{2q\lambda\Gamma_1^{(\mathrm{e})}}{\kappa\sqrt{\pi t}}\tanh\frac{\Phi_{\mathrm{s}}^{(\mathrm{e})}}{4}\right) \qquad (t\to\infty) \tag{5.8}$$

По-нататък, чрез заместване на уравнения 5.6 и 5.8 в 5.3, се достига до израза:

$$\Delta\sigma(t)=-kTJ_{\Gamma_1}\left((1+w)\Delta\Gamma_1(t)-w\Delta\Gamma_2(t)+\frac{2qw\lambda}{\kappa\sqrt{\pi t}}\Gamma_1^{(\mathrm{e})}\tanh\frac{\Phi_{\mathrm{s}}^{(\mathrm{e})}}{4}\right) \tag{5.9}$$




**Фигура 3.2.** Разтвор на йонно ПАВ с добавен 0.115 M NaCl: релаксационните времена на повърхностното напрежение, $t_\sigma$, на адсорбцията на ПАВ, $t_1$, и адсорбцията на противойони, $t_2$.




**Фигура 3.3.** Разтвор на йонно ПАВ без добавен NaCl: релаксационните времена на повърхностното напрежение, $t_\sigma$, на адсорбцията на ПАВ, $t_1$, и адсорбцията на противойони, $t_2$.

за $t \to \infty$. Накрая чрез заместване на ур. 4.6 в ур. 5.9 и с използването на ур. 4.1, получаваме:

$$\Delta\sigma(t) \equiv \sigma(t) - \sigma^{(e)} = E_G \sqrt{\frac{t_\sigma}{\pi t}} \qquad (t \to \infty) \qquad (5.10)$$

в който *характерното релаксационно време на повърхностното напрежение*, след големи отклонения от равновесие, се задава с израза:

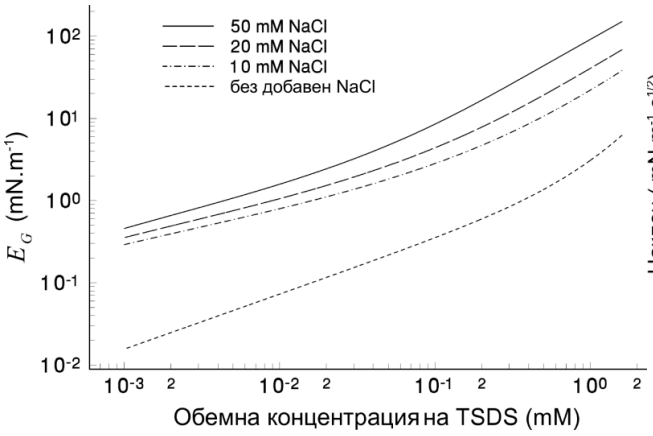
$$\sqrt{t_\sigma} = (1+w)\sqrt{t_1} - w\sqrt{t_2} - \frac{2qw\lambda}{\kappa} \tanh \frac{\phi_s^{(e)}}{4} \qquad \text{(големи отклонения)} \qquad (5.11)$$

(описание на метода за изчисляване на $t_\sigma$ и $\sigma(t)$, може да бъде намерено в раздел 7 на Глава III). Характерното релаксационно време на повърхностното напрежение след *малки* и *големи* начални отклонения от равновесие, $\tau_\sigma$ и $t_\sigma$, са свързани с простото отношение:

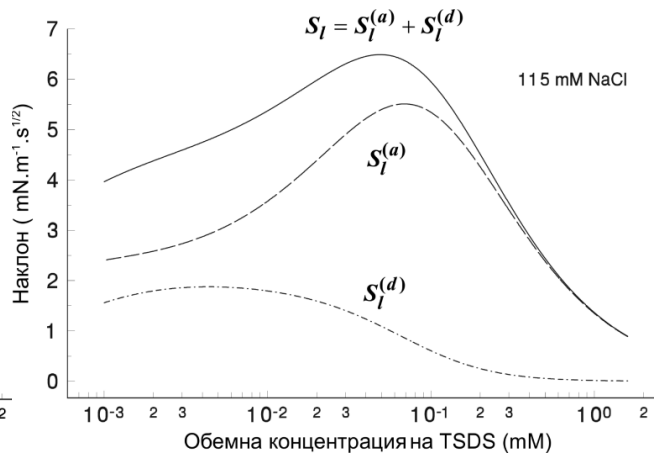
$$\tau_\sigma = t_\sigma|_{\lambda=1} \qquad (5.12)$$

### 3.5.2. Наклон на експерименталната зависимост $\sigma\left(1/\sqrt{t}\right)$

Уравнения 2.32 и 5.10 показват, че *наклонът* на експерименталната зависимост на $\sigma$ от $1/\sqrt{t}$ при $t \to \infty$, се описва с изразите




**Фигура 3.5.** Зависимост на гибсовата еластичност, $E_G$, от обемната концентрация на TSDS), $c_{1\infty}$. Четирите криви съответстват на четири фиксирани стойности на концентрацията на NaCl: 0, 20, 50 и 115 mM.



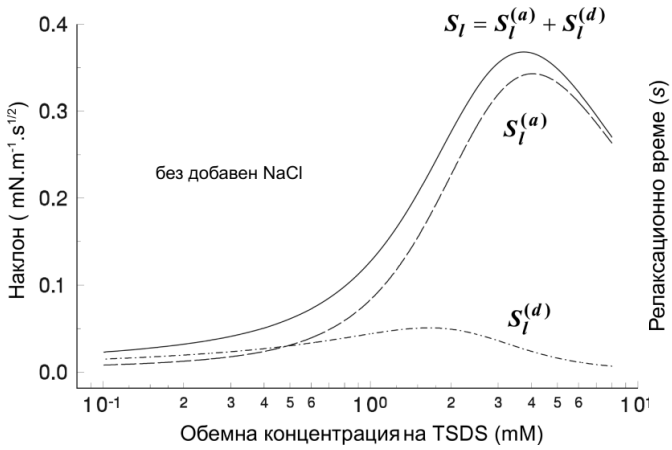

**Фигура 3.6.** Разтвор на йонно ПАВ с 0.115 M добавен NaCl: зависимост на наклона, $S_l$, и на неговите компоненти $S_l^{(a)}$ и $S_l^{(d)}$, пресметнати като функция на обемната концентрация на TSDS.

$$S_s = \left[\sigma(0) - \sigma^{(e)}\right]\sqrt{\frac{\tau_\sigma}{\pi}} \qquad \text{(малки отклонения)} \qquad (5.13)$$

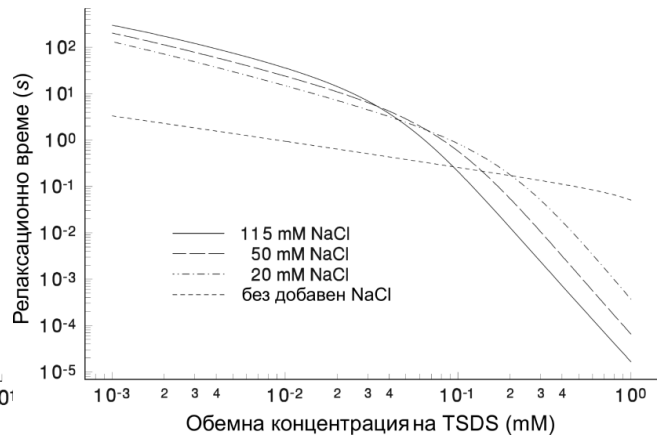
$$S_l = E_G \sqrt{\frac{t_\sigma}{\pi}} \qquad \text{(големи отклонения)} \qquad (5.14)$$

Ако се извърши разглеждане подобно на това за ур. 5.6–5.11, ур. 5.14 може да се представи като сума от два приноса:

$$S_l = S_l^{(a)} + S_l^{(d)} \qquad (5.15)$$




**Фигура 3.7.** Разтвор на йонно ПАВ без добавен NaCl: зависимост на наклона, $S_1$, и на неговите компоненти $S_1^{(a)}$ и $S_1^{(d)}$, пресметнати като функция на обемната концентрация на TSDS.

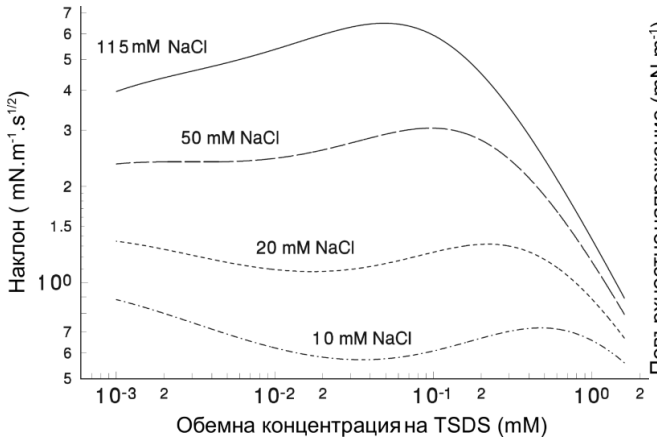



**Фигура 3.8.** Релаксационно време на повърхностното напрежение, $t_\sigma$, като функция на обемната концентрация на TSDS, $c_{1\infty}$. Четирите криви съответстват на четири фиксирани концентрации на добавен NaCl: 0, 20, 50 и 115 mM.

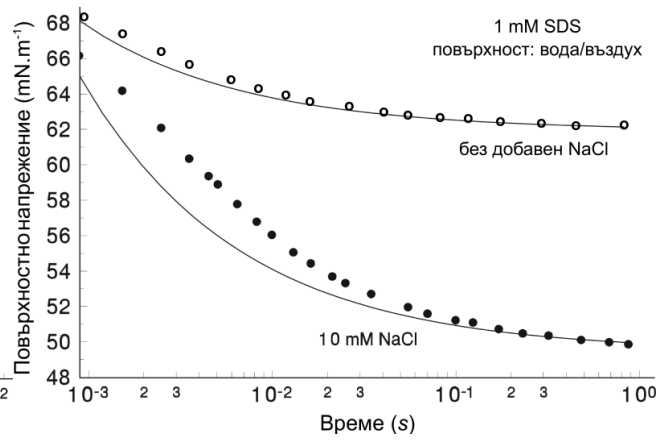
където

$$S_1^{(a)} = E_G \sqrt{\frac{t_1}{\pi}} \tag{5.16}$$

е приносът от адсорбираните йони ПАВ и противойоните им, а




**Фигура 3.9.** Зависимост на асимптотичния наклон, $S_1$, от обемната концентрация на TSDS, $c_{1\infty}$. Четирите криви съответстват на четири фиксирани концентрации на NaCl: 10, 20, 50 и 115 mM.




**Фигура 3.10.** Сравнение на асимптотиката на повърхностното напрежение от ур. 5.10 (с непрекъснатите линии), с точното числено решение на МакЛеод и Радке [28] (представено с точки), за две фиксирани концентрации на добавен NaCl: 0 и 115 mM.

$$S_1^{(d)} = 2\,\Gamma_1^{(e)} kT \left[ \sqrt{\frac{t_1}{\pi}} - \sqrt{\frac{t_2}{\pi}} - \frac{2\,q\,\lambda}{\kappa} \tanh\left( \frac{\phi_s^{(e)}}{4} \right) \right] \tanh\left( \frac{\phi_s^{(e)}}{2} \right) \tag{5.17}$$

е приносът от дифузния ДЕС.

Релаксацията на повърхностното напрежение се характеризира от два параметъра. При малки отклонения от равновесие това са $\tau_\sigma$ и $S_s$, а при големи - $t_\sigma$ и $S_1$. Параметрите $\tau_\sigma$, $t_\sigma$ и $S_1$ са свързани с дифузионните коефициенти и равновесните термодинамични свойства на разтвора, докато $S_s$ зависи също от стойността на динамичното повърхностно напрежение в началния момент от време, $\sigma_0$.

### 3.6. Еластичност на адсорбционни монослоеве от йонни ПАВ

Дефиницията на гибсовата (повърхностната) еластичност за адсорбционни монослоеве на *йонни* ПАВ, заслужава специално обсъждане. Физическата концепция за повърхностна еластичност е най-ясна за монослоеве на *неразтворими* ПАВ, за които е била първоначално дефинирана [57]. Нарастванията $\Delta\sigma$ и $\Delta\Gamma_1$ в дефиницията на гибсова еластичност

$$E_G = -\Gamma_1 \lim_{\Delta\Gamma_1 \to 0} \frac{\Delta\sigma}{\Delta\Gamma_1} = -\Gamma_1 \left( \frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma_1} \right)_T \tag{6.1}$$

съответстват на измененията на повърхностното напрежение и адсорбцията по време на извършване на реален процес на повърхностно разширение (разтягане).

В случая на *йонни* ПАВ, се образува двоен електричен слой (ДЕС), в близост до повърхността. Основният въпрос е дали електричното поле на ДЕС се влияе от "мигновеното" разширение на повърхността, виж ур. 6.1. Проблемът е изследван в [39], където е установено, че промяната на електричното поле, при начално "мигновено" разширение, води до резултати, които са неприемливи от теоретична гледна точка. Това заключение се основава на следните два факта:

(i) Скоростта на разпространение на електричните сигнали е много по-голяма от тази на дифузионните потоци.

(ii) Дори малки начални промени на стойността на повърхностната плътност на заряда, $\rho_s$, незабавно повишават електичния потенциал, чиято стойност нараства линейно с отдалечаване от повърхността (потенциал на плоска повърхност).

Следователно малки начални смущения върху повърхността биха имали ефект върху *целия* обем на разтвора, а подобни начални условия са неприемливи. За да има математичестки смислено начално условие за случая на *малки* отклонения от равновесие, началното смущение следва да се извършва при постоянна повърхностна плътност на заряда $\rho_s$. Налага се заключението, че внезапното разтягане на повърхността, което е свързано с дефиницията на гибсовата еластичност за разтворими йонни ПАВ, следва да става при $\Gamma_1 - \Gamma_2 = \rho_s / e = \text{const}$. Разширяване на повърхността при постоянна стойност на $\rho_s$ не засяга дифузната част на ДЕС и следователно $(d\sigma_d)_{\rho_s} \equiv 0$. На тази основа, дефиницията за гибсовата еластичност на адсорбционен монослой на нейонно ПАВ, може да бъде разширена за адсорбционния монослой на йонно ПАВ чрез израза:

$$E_G \equiv -\Gamma_1 \left( \frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma_1} \right)_{T,\rho_s} = -\Gamma_1 \left( \frac{\partial\sigma_a}{\partial\Gamma_1} \right)_T \qquad \text{(йонно ПАВ)} \tag{6.3}$$

### 3.7. Числени резултати и обсъждането им

### 3.7.1. Параметри и уравнения

Релаксационните времена на адсорбция на повърхностно активен йон, $t_1$, на противойон, $t_2$ и на повърхностното напрежение, $t_\sigma$, а също така на гибсовата еластичност, $E_G$, и наклонът, $S_1$, са функции на равновесните *термодинамични* параметри на системата. Стойностите на последните могат да бъдат пресметнати с използването на експерименталните данни от изотермата на повърхностното напрежение, $\sigma = \sigma\left(c_{1\infty}, c_{2\infty}\right)$. За да проверим и илюстрираме числените предсказания на теорията, ще използваме стойностите на параметрите определени в Глава I за данните на Таджима и съавтори [59,60] за SDS, при различни концентрации на добавен електролит, NaCl. Тези данни са за модифициран натриев додецилсулфат, в чиито молекули се съдържа водород под формата на изотопа тритий (използван като маркер). Поради тази причина, е използвано съкращението TSDS. Теоретичните криви са получени по метода на най-малките квадрати, като е използван адсорбционният модел на Фрумкин за *йонни* ПАВ.

### 3.7.2. Изчислени стойности на релаксационните времена

Пресметнатата зависимост на $t_1$, $t_2$ и $t_\sigma$ от обемната концентрация на TSDS, $c_{1\infty}$, е показана на Фигура 3.2 за разтворите с 0.115 M добавен NaCl, и на Фиг. 3.3 за разтвори без добавен NaCl. Следва да се отбележи, че на тези и всички следващи фигури, концентрациите на ПАВ и са под концентрациията на мицелообразуване.

### 3.7.3. Гибсова еластичност и асимптотичен наклон, $S_1$, на зависимостта $\sigma\left(1/\sqrt{t}\right)$

Фигура 3.5 показва гибсовата еластичност на монослоеве от TSDS, $E_G$, нанесена като функция на обемната концентрация на ПАВ при четири различни концентрации на добавен NaCl.

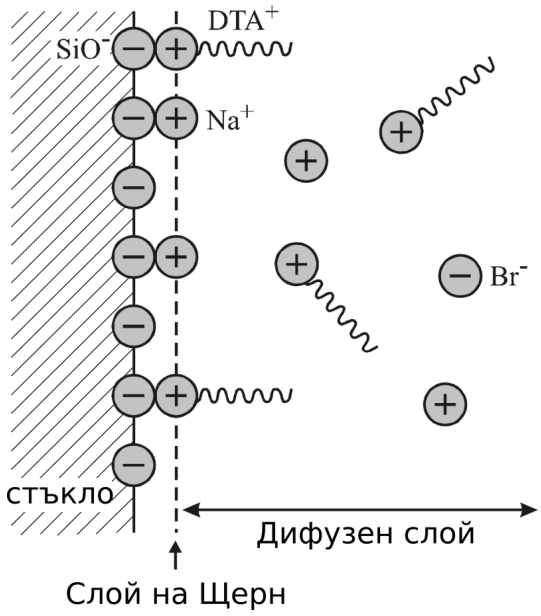
Фигури 3.6 и 3.7 показват, че приносите на дифузния и адсорбционния слоеве, $S_1^{(d)}$ и $S_1^{(a)}$, са сравними при ниски обемни концентрации на ПАВ, докато $S_1$ е доминиран от приноса на адсорбционния слой, $S_1^{(a)}$, при високи обемни концентрации на ПАВ. Това поведение на стойностите на $S_1$ може да се обясни с едновременото свиване на ДЕС и увеличаване на плътността на адсорбционния слой, при нарастване на обемната концентрация на йонно ПАВ.

### 3.7.4. Ефект от добавяне на електролит върху релаксацията на повърхностното напрежение

Фигура 3.8 показва изчислените зависимости на релаксационното време на повърхностното напрежение, $t_\sigma$, като функция на обемната концентрация на ПАВ, $c_{1\infty}$, за четири различни концентрации на добавен NaCl. Теорията предсказва, че добавянето на неамфифилен електролит (NaCl), ускорява релаксацията на повърхностното напрежение при високи концентрации на ПАВ, но я забавя при ниски.

Ускоряващият ефект на NaCl за *високи* обемни концентрации на ПАВ, може да бъде обяснен с потискането на ДЕС от добавения електролит. При такива високи концентрации на ПАВ, адсорбционния монослой е плътен и стойността на равновесната адсорбция много слабо зависи от обемните концентрации на ПАВ и добавен електролит. В случая свиването на ДЕС поради добавяне на електролит, взема превес и ускорява адсорбционния процес. Това съответства на десния клон на кривите от Фиг. 3.8.

Фигура 3.9 представя изчисления наклон, $S_1$, като функция на обемната концентрация на TSDS; различните криви съответстват на различни концентрации на NaCl. Понеже $S_1 \propto E_G\sqrt{t_\sigma}$, то следва, че в посочения концентрационен диапазон, нарастването на $E_G$




**Фигура 4.1.** Скица на двойния електричен слой в близост до отрицателно заредена стъклена повърхност, в контакт с разтвор на DTAB с добавен NaBr. Слоят на Щерн се състои от адсорбцирани (свързани) противойони, докато дифузният слой съдържа свободни йони, извършващи брауново движение.

доминира намаляването на $\sqrt{t_\sigma}$.

### 3.7.5. Сравнение на теорията с точното числено решение

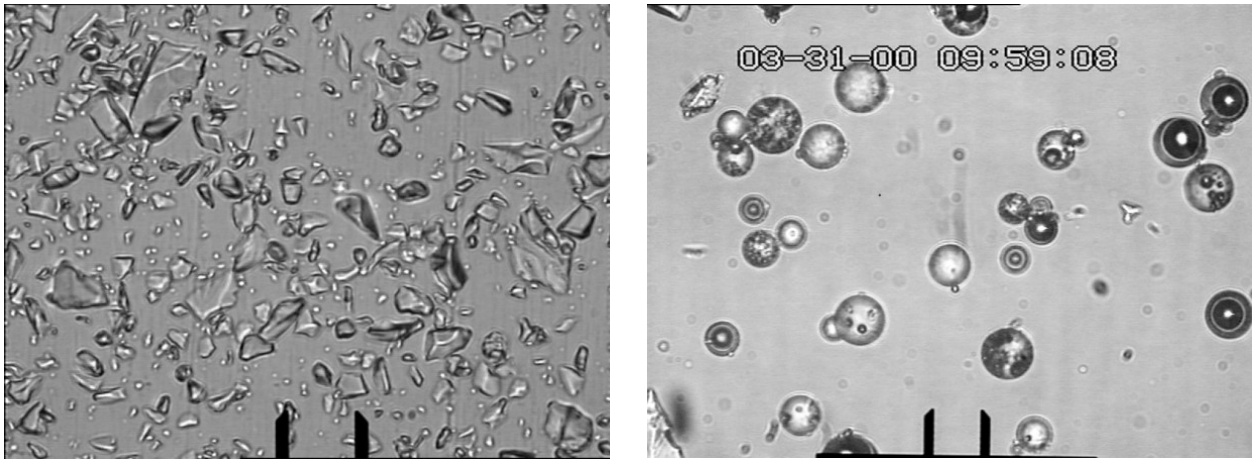
За да проверим адекватността на теоретичния модел и използваната от нас числена процедура, сравнихме резултати от асимптотичното решение с точното числено решение на задачата, направено от МакЛеод и Радке [28], които също са използвали за начални условия големи отклонения от равновесие. В такъв случай е уместно сравняване на числените резултати от [28] със съответната дълговременна асимптотика

$$\sigma-\sigma^{(\mathrm{e})}=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma_1}\right)^{(\mathrm{e})}\left(\Gamma_1-\Gamma_1^{(\mathrm{e})}\right)=-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\ln\Gamma_1}\right)^{(\mathrm{e})}\sqrt{\frac{t_1}{\pi t}} \tag{7.4}$$

Непрекъснатите линии на Фиг. 3.10 представляват числените резултати получени от ур. 7.4 с използване на гореспоменатите стойности на параметрите. Числените данни от Фиг. 17 в статията на МакЛеод и Радке [28], са представени с празни (без добавен NaCl) и запълнени кръгчета (10 mM NaCl). Съпоставката направена на Фигура 3.10 показва, че полученото асимптотично решение се съгласува много добре с численото решение от [28] при *големи* времена. Това показва, че ур. 7.4 наистина изразява дълговремената асимптотика.

### 3.8. Изводи към Глава III

В тази глава разгледахме теоретичната задача за адсорбционната кинетика и релаксацията на повърхностното напрежение на разтвор на *йонно* ПАВ, като отчетохме ефектите от добавяне на неамфифилен електролит и свързването на противойони. Основен момент в теорията е налагането на *големи* отклонения от равновесие, които се дефинират като образуване на нова повърхност: в началния момент отсъства адсорбция на ПАВ и двоен електричен слой (ДЕС). След началното смущение, повърхността се оставя да релаксира. На




(a) (b)

**Фигура 4.2.** Фотографии на (a) ръбести стъклени частици (пудра), пресяти през 20 μm сито; и (b) на почти сферични стъклени частици, получени чрез пропускане на ръбести частици през поток от горящ газ, виж Фиг. 4.3. Еталоните за размер, в долния край на снимките, са съответно (a) 20 μm и (b) 10 μm.



практика обаче, задачата е нерешима в аналитичен вид поради нелинейния характер на електродифузионните уравнения, особено за големи отклонения от равновесие. Въпреки това е възможно намирането на асимптотично аналитично решение на системата при големи времена ($t \to \infty$), както това е направено в тази глава. Въз основа на намереното асимптотично решение, получихме изрази за релаксационните времена на йоните на ПАВ и противойоните, $t_1$ и $t_2$, в термините на дифузионни коефициенти и термодинамични параметри на адсорбционния слой.

В допълнение към това, получихме израз за релаксационното време на повърхностното напрежение, $t_\sigma$, което се различава от адсорбционните релаксационни времена, $t_1$ и $t_2$, поради специфичния принос от релаксацията на смутения ДЕС, виж уравнения 5.10–5.11 и процедурата за тяхното извеждане. Резултатите показват, че релаксационните времена не са чувствителни към големината на началното смущение. От тази гледна точка $t_1$, $t_2$ и $t_\sigma$ могат да бъдат разглеждани като основни кинетични свойства на разтвори на йонни ПАВ.

Друг параметър, описващ релаксацията на повърхностното напрежение, е наклонът $S_1$ на асимптотичната зависимост на $\sigma$ от $1/\sqrt{t}$ при $t \to \infty$. Достигнахме до извода, че въпреки наличието на ДЕС, термодинамичната дефиниция на $E_G$ за *йонни* ПАВ, е аналогична на тази за *нейонни*. Пресмятанията със стойности на параметрите на модела получени от анализ на експериментални данни показват, че стойността на $E_G$ нараства силно с повишаване на концентрацията на електролит.

Получените от нас числени резултати показват, че релаксационните времена следват съотношението $t_1 < t_2 < t_\sigma$, като за някои концентрации разликата между стойностите им може да бъде цял порядък. Теорията предсказва, че добавянето на електролит ускорява релаксацията на повърхностното напрежение при високи концентрации на ПАВ, но я намалява при ниски концентрации (Фиг. 3.8). От друга страна, стойностите на гибсовата еластичност $E_G$ и на асимптотичния наклон $S_1$ нарастват с увеличението на концентрацията

на добавен електролит при всички обемни концентрации на ПАВ под СМС (Фиг. 3.5 и 3.9). Получените асимптотични изрази, са проверени чрез сравнение с точното числено решение на електродифузионната задача и е получено много добро съответствие между двете решения при големи времена, където са валидни асимптотичните изрази (Фиг. 3.10).

# ГЛАВА IV
# Определяне на адсорбцията на йонни ПАВ върху твърди частици чрез електрофоретични измервания: конкурентна адсорбция на противойони

## 4.1. Увод към Глава IV

Нашата цел в настоящата глава работа е да определим адсорбцията на йонно ПАВ върху противоположно заредени твърди частици чрез измерване на зета-потенциала. В описаната по-долу методика ще използваме *полидисперсни ръбести* частици. За да проверим дали ефектът от размера и формата на частиците е наистина пренебрежим, извършихме експерименти с ръбести и сферични частици от един и същ материал (стъкло).

**Таблица 4.2.** Експериментални данни за $\zeta$ – потенциала на стъклени частици; $c_{1\infty}$ е обемната концентрация на DTAB в суспензията; концентрацията на добавен NaBr се поддържа постоянна, 10 mM.

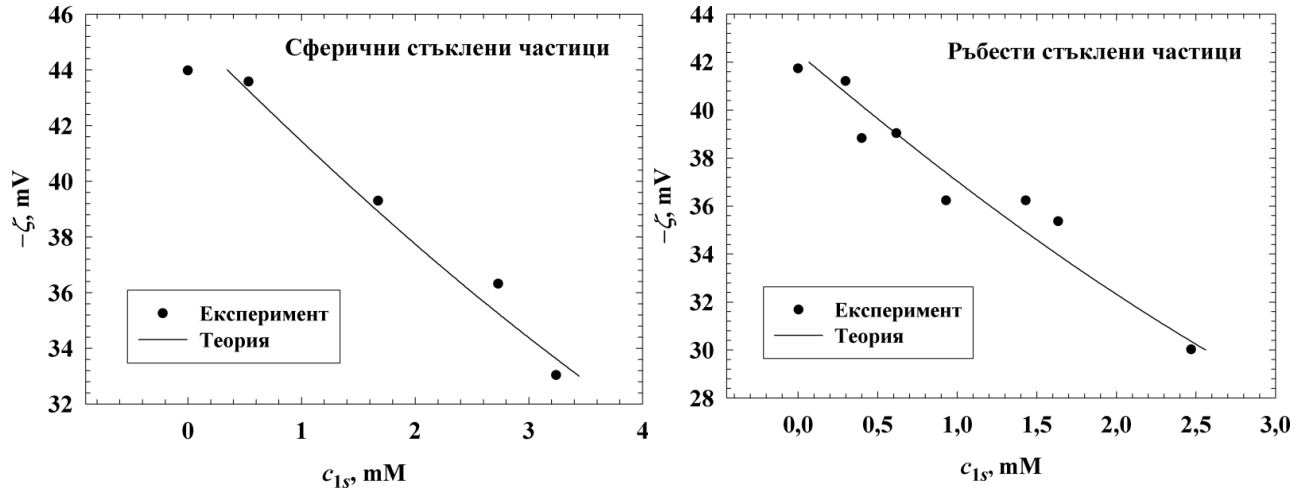
| **Сферични стъклени частици** | | **Ръбести стъклени частици** | |
|---|---|---|---|
| $c_{1\infty}$ **[mM]** | $\zeta$ **[mV]** | $c_{1\infty}$ **[mM]** | $\zeta$ **[mV]** |
| 0 | - 44.2 | 0 | - 41.7 |
| 0.097 | - 43.8 | 0.14 | - 39.0 |
| 0.36 | - 39.5 | 0.35 | - 36.2 |
| 0.66 | - 36.5 | 0.41 | - 35.4 |
| 0.89 | - 33.2 | 0.77 | - 30.0 |

## 4.2. Теоретични основи

### 4.2.1. Описание на физичната система и основни уравнения

Разглеждаме адсорбцията на повърхностно активни йони върху противоположно заредена твърда повърхност. За да бъде разглеждането по-общо, ще предполагаме, че в разтвора има не само йони на ПАВ (додецилтриметиламониев бромид – DTAB), но и йони получени от дисоциацията на добавен неамфифилен електролит, например NaBr. В нашите експерименти, концентрацията на NaBr се поддържа постоянна като създава йонна сила съответстваща на дебелина на ДЕС от около 3 nm. Тъй като последната стойност е много по-малка от размера на използваните частици (от 2 до 15 μm), в теоретичния анализ ще разглеждаме плосък ДЕС.

От литературата [25,32,38–40] е известно, че в зависимост от концентрацията на ПАВ, могат да се различат няколко характерни области по отношение на адсорбицията на ПАВ върху повърхността твърдо тяло/вода: (1) йонообменен тип адсорбция при ниски

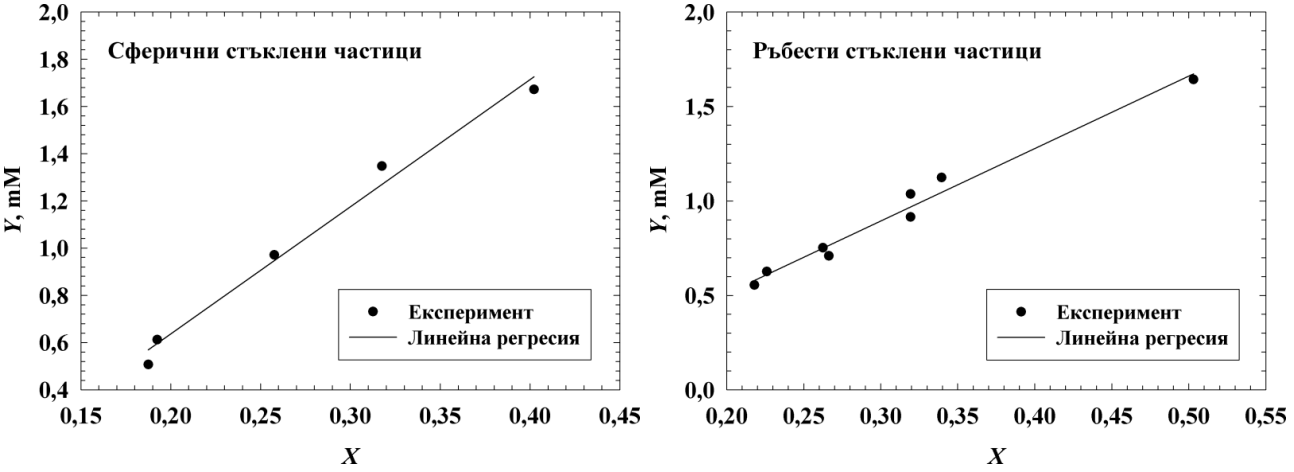



(a) (b)

**Фигура 4.5.** Зависимост на ζ–потенциала от подповърхностната концентрация на DTA+, $c_{1s}$, за (a) сферични и (b) ръбести стъклени частици. Непрекъснатите линии на фигурите са получени от ур. 12 с помощта на стойностите на параметрите, пресметнати при напасването на уравнението към експерименталните данни (виж Табл. 4.3).

концентрации на ПАВ; (2) образуване на хемимицели при по-високи концентрации (кооперативен ефект); (3) електростатично затрудняване на адсорбцията поради обръщане на заряда и (4) наситена адсорбция. В тази глава вниманието ни е насочено към областта на йонообмен (Фиг. 4.1).

При пренебрежими взаимодействия между адсорбираните йони ($\beta \to 0$), изотермата на Фрумкин [44] се свежда до изотерма на Лангмюр [45], а тя от своя страна се свежда до изотермата на Хенри, ако адсорбцията е ниска, $\Gamma_i \ll \Gamma_s$. Изотермата на Лангмюр, приложена




(a) (b)

**Фигура 4.6.** Експериментални данни и линейната регресия с помощта ур. 19 и 20: за (a) сферични и (b) ръбести частици; виж текста за подобности.

за описание на адсорбцията на йони, всъщност представлява изотермата на Щерн [46].

### 4.2.2. Лангмюрова адсорбция

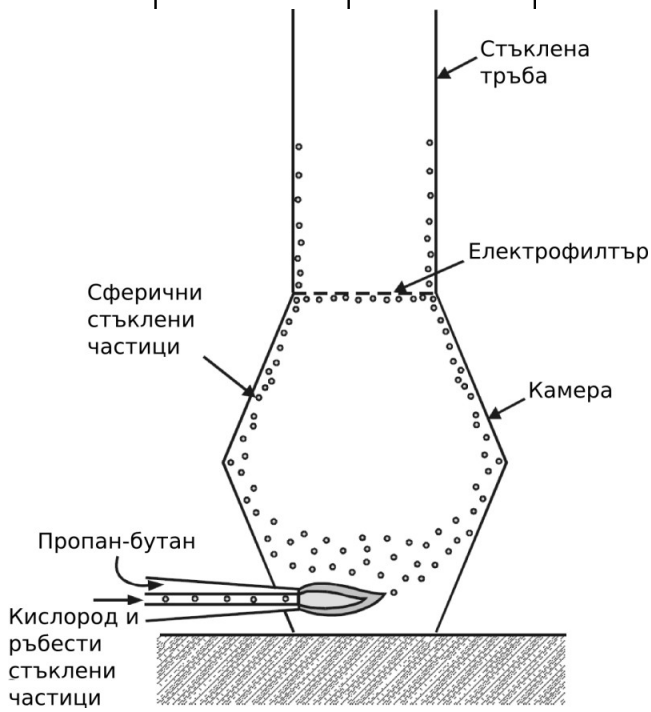
За описанието на адсорбцията на йоните на ПАВ и добавен електролит на повърхноста твърдо тяло/течност, в йонообменен режим (преди образуване на хемимицели), ще използваме изотермата на Лангмюр, от които след известни преобразувания, получаваме израз за подповърхностната концентрация на йоните на ПАВ:

$$c_{1s} = C\left[\frac{\tilde{\Gamma}_s^2}{\sinh\left(\frac{\tilde{\zeta}}{2}\right)} - \tilde{\Gamma}_s - A\exp\left(\tilde{\zeta}\right)\right] \qquad (12)$$

В експеримента се получават данни за зависимостта на $\zeta$ – потенциала от обемната концентрация на ПАВ, $c_{1\infty}$ (виж по-долу), които лесно могат да бъдат трансформирани в набор от данни за зависимостта на $c_{1s}$ от $\tilde{\zeta}$. След това с теоретичният модел от ур. 12 напасваме към трансформирания набор данни и определяме стойностите на параметрите $\tilde{\Gamma}_s$, $A$ и $C$.

**Таблица 4.3.** Стойности на параметри в теоретичния модел за адсорбцията на $DTA^+$, ур. 12, получени чрез напасването на експерименталните данни от Фигури 4.5a и 4.5b.

| Вид на частиците | $C$, [mM] | $\tilde{\Gamma}_s$ | $\Gamma_s^{-1}$, [nm$^2$] | $\frac{\Delta\mu_2^{(0)}}{kT}$ |
|---|---|---|---|---|
| | | .4 | 7.15 ± 0.89 | 3.73 ± 0.24 |
| | | .5 | 7.87 ± 1.15 | 3.96 ± 0.28 |




**Фигура 4.3.** Скица на експерименталната установка за получаване на сферични стъклени частици чрез пропускане на ръбести стъклени частици през горящ поток от газ пропан-бутан (виж текста за подробности).

## 4.3. Експеримент

### 4.3.1. Получаване на ръбести и сферични стъклени частици

Фина стъклена пудра (ръбести частици с размер ≤ 20 μm, Фиг. 4.2a) се въвежда в газов поток (пропан-бутан и кислород), където се загрява бързо до 2000 °C в резултат на горенето на газовата смес. При тази температура ръбестите частици придобиват сферична

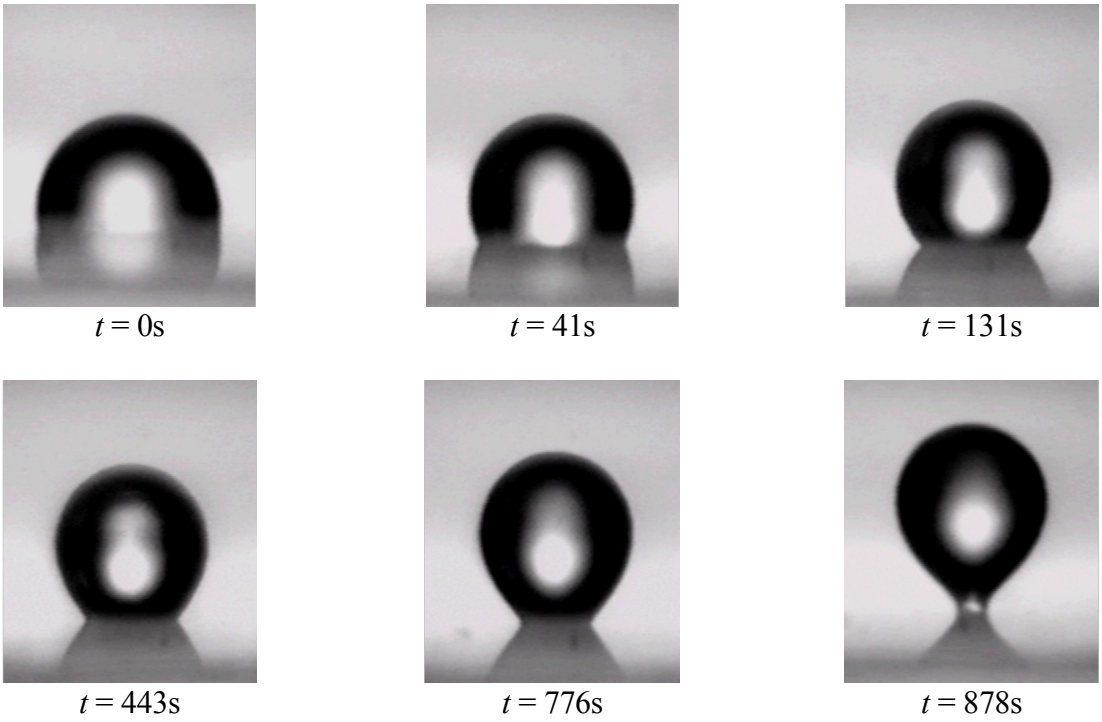
форма (Фиг. 4.2b). След достигане на това състояние те бързо се охлаждат (за около 0.01 s) в издигащия се поток от газове. В резултат на това те се втвърдяват и се залепват за инертните стени на работната камера (Фиг. 4.3). Накрая, натрупаните по стените частици внимателно се отделят и събират, а после се измиват, сушат и съхраняват под формата на суспензия във вода, за използване в експерименти.

### 4.3.2. Обработка на получените стъклени частици

За да се уеднаквят повърхностните свойства на частиците, те се подлагат на следната обработка. Порция частици с тегло $\leq 10$ g, се поставя в стъклена чаша с 20 ml вода и към получената суспензия се добавят 5 g $KClO_4$. След това доливаме 30 ml концентрирана $H_2SO_4$ към суспензията и получената смес се съхранява в продължение на 2 часа при стайна температура. След това водната фаза се разрежда с доливането на 500 ml чиста вода (milliQ) и частиците се оставят да седиментират на дъното на чашата. След видимия край на седиментацията, течната фаза се отстранява, а седиментиралите частици се измиват няколко пъти в чиста вода. Накрая, измитите стъклени частици се сушат при $T \approx 100$ ºC, докато масата им спре да се изменя (пълно обезводняване), след което се съхраняват в затворен сух съд и се използват за провеждането на експерименти.

### 4.3.3. Измерване на $\zeta$ – потенциала: Експериментална процедура

Използваните в експериментите йонен ПАВ и добавен електролит, са съответно DTAB и NaBr, и двата продукти на Sigma. Работната концентрация на NaBr се поддържа постоянна, $c_{2\infty} = 10$ mM. Подобна концентрация на добавен електролит е благоприятна за електрофоретично измерване на $\zeta$ – потенциала и поддържа практически постоянна йонна




**Фигура 5.1.** Последователни кадри илюстриращи еволюцията на профила на капка (времето от началото на процеса е дадено под всяка снимка). Експериментът е проведен в разтвор на AOS с концентрация 0.3 mM, в присъствие на 0.1 mM NaCl (добавен електролит).

сила, $I$, на разтвора (течната фаза на суспензията), тъй като е в сила съотношението $c_{2\infty} >> c_{1\infty}$.

За измерването на $\zeta-$потенциала, използвахме апарат "Malvern Zetasizer IIc". Резулатите за зависимостта на $\zeta$ от $c_{1\infty}$, за двата типа частици (ръбести и сферични), са представени на Фигури 4.5a и b. Данните показват, че стойностите на $|\zeta|$ са системно малко по-високи за сферичните частици, в сравнение с ръбестите. Тази малка разлика може да се дължи на разликата между профилите на двата типа частици, но може и да е проява на някава фина разлика между повърхностните им свойства, получени в процеса на обработка.

### 4.4. Интерпретация на експрименталните резултати

#### 4.4.1. Сравнение на теория и експеримент

В нашите експерименти, обемната концентрация на $DTA^+$, $c_{1\infty}$, се увеличава при фиксирана обемна концентрация на $Na^+$, $c_{2\infty}$, но във всички случаи е изпълнено условието $c_{1\infty} \ll c_{2\infty}$. Въпреки това е установено понижаване на стойността на $\zeta$ с около 28% (Таблица 4.2). Този факт показва, че адсорбционната енергия на $DTA^+$ е по-висока от тази на $Na^+$, т.е. в е сила условието $\Delta\mu_1^{(0)} > \Delta\mu_2^{(0)}$. С други думи, йоните $DTA^+$ са способни да изместват $Na^+$ от слоя на Щерн.

Уравнение 12 е използвано за напасване на експерименталните данни (Фиг. 4.5). Моделът съдържа три параметъра, $C$, $\tilde{\Gamma}_s$ и $A$, чиито стойности се определят чрез напасването на данните. Възможен е алтернативен подход за решаването на задачата, при който стойността на $A$ може да бъде определена от друг комплект данни (съответно по друг модел), а след това напасването на данните, да се извърши чрез вариране на стойностите на $C$ и $\tilde{\Gamma}_s$.

Ако се приемат приблизително равни стойности на енергиите на свързване на $Na^+$ към $O^-$ в -(OSi)-$O^-$ и -($O_3S$)-$O^-$ групите, за оценка можем да използваме публикуваните в [37] стойности за свързването на $Na^+$ към -($O_3S$)-$O^-$ групи на на адсорбционния монослой на SDS, а именно $\Delta\mu_2^{(0)}/kT = 1.64$ и $\delta_2 = 0.7\,\text{nm}$.

#### 4.4.2. Проверка на числената процедура и обсъждане на резултатите

На Фигури 4.6a и 4.6b са нанесени същите данни като на Фиг. 4.5a и 4.5b, но под формата на функционална зависимост на $Y$ от $X$. Правите на Фиг. 4.6 са линейната регресия на модела от ур. 19 за експерименталните данни:

$$Y = BX + D \tag{19}$$

където

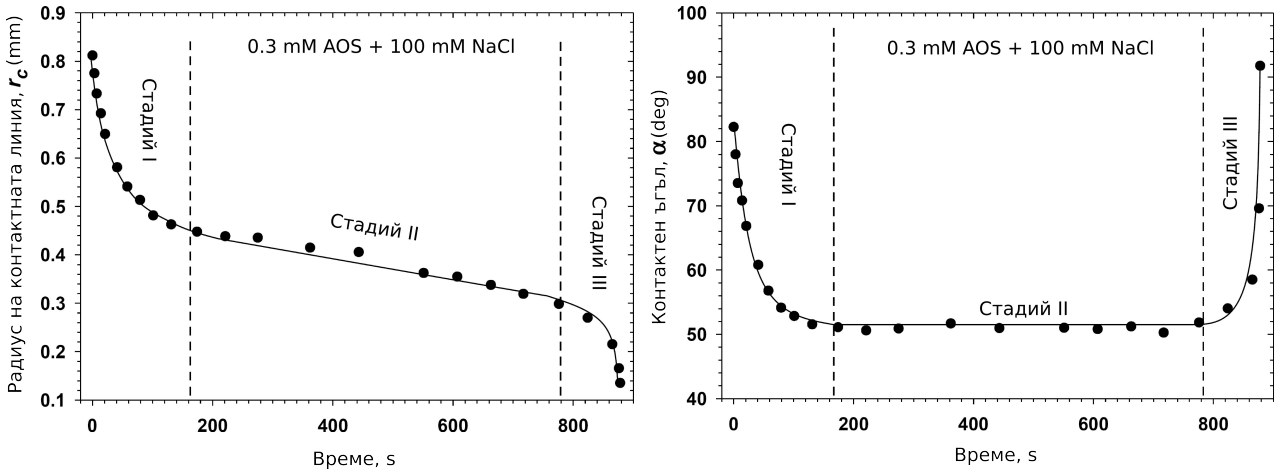
$$X = \frac{\exp(-\tilde{\zeta})}{\sinh(\tilde{\zeta}/2)} \qquad \mathrm{Y} = \left(c_{1s} + C\tilde{\Gamma}_s\right)\exp(-\tilde{\zeta}) \tag{20}$$

$$\mathrm{B} = C\tilde{\Gamma}_s^2 \qquad D = AC \tag{21}$$

Резултатите от регресията могат да се използват както следва:

(i) От качеството на линейната регресия (Фиг. 6a и 6b), би могло да се съди за адекватността на теоретичния модел.

(ii) Софтуерът за линейна регресия, автоматично пресмята и извежда стойностите на грешките на наклона ($B$) и отреза ($D$) на линейната зависимост от ур. 19. От тях могат да се получат стойностите на грешките на параметрите $C$ и $\tilde{\Gamma}_s$, с използване на ур. 21. Нанесените в Табл. 4.3 стандартни отклонения на стойностите на величините, са пресметнати именно по този начин.




(a) (b)

**Фигура 5.4.** (a) Радиус на контактната линия, $r_c$, и (b) контактен ъгъл, $\alpha$, като функции на времето $t$: точките са определени чрез обработка на изображения подобни на показаните на Фиг. 5.1; непрекъснатите линии не са прекарани с теоретичен модел, а представляват интерполация с гладка крива.

Стойностите на $C$ и $\tilde{\Gamma}_s$, определени от линейната регресия (Фиг. 4.6), се съгласуват добре с получените от напасването (Фиг. 4.5). Освен това, в рамките на изчислената грешка, стойностите в Табл. 4.3 за сферични и ръбести частици, са много близки (на практика съвпадат). Тази констатация потвърждава, че ефектът от профила на частиците е пренебрежим.

За повърхността вода/въздух, адсорбцията на ПАВ е свързана с печалба на свободна енергия при преноса на *въглеводородната опашка* извън водната фаза. В този случай стойностите на $\Delta\mu_1^{(0)}$ са обикновено от 10 до 14 $kT$ (от 25 до 35 kJ/mol) [37,49].

### 4.5. Изводи към Глава IV

Методът е приложим за частици с произволна големина и форма, стига характерният им размер да е много по-голям от дебелината на двойния електричен слой (ДЕС), $\kappa^{-1}$. За отбелязване е, че адсорбцията на йонни ПАВ върху твърда повърхност може количествено да се определи само чрез измервания на $\zeta$–потенциал, без да е нужно експериментално определяне на ефекта от изчерпване и на специфичната повърхност на частиците. Предложеният подход е подходящ за концентрационния диапазон под критичната концентрация на образуване на хемимицели, когато адсорбционният процес протича в режим на йонообмен.

Описаният метод е приложен за изследване на равновесната адсорбция на катионното ПАВ DTAB върху повърхността на стъклени частици, в присъствие на 1 mM NaBr (добавен електролит). Частиците са получени чрез стриване на парчета стъкло до стъклена пудра, която е пресята през сито с размер на отворите 20 μm. Получените ръбести частици са показани на Фиг. 4.2a. За контролните експерименти използвахме стъклени частици (Фиг. 4.2b), които са получени от ръбестите в поток на горящ пропан-бутан (Фиг. 4.3). Получените резултати за ръбести и сферични частици съвпадат в рамките на експерименталната грешка, виж Табл. 4.3. Както се очакваше, методът не е чувствителен към формата на частиците.

# ГЛАВА V
# Спонтанно отделяне на маслени капки от твърда повърхност:

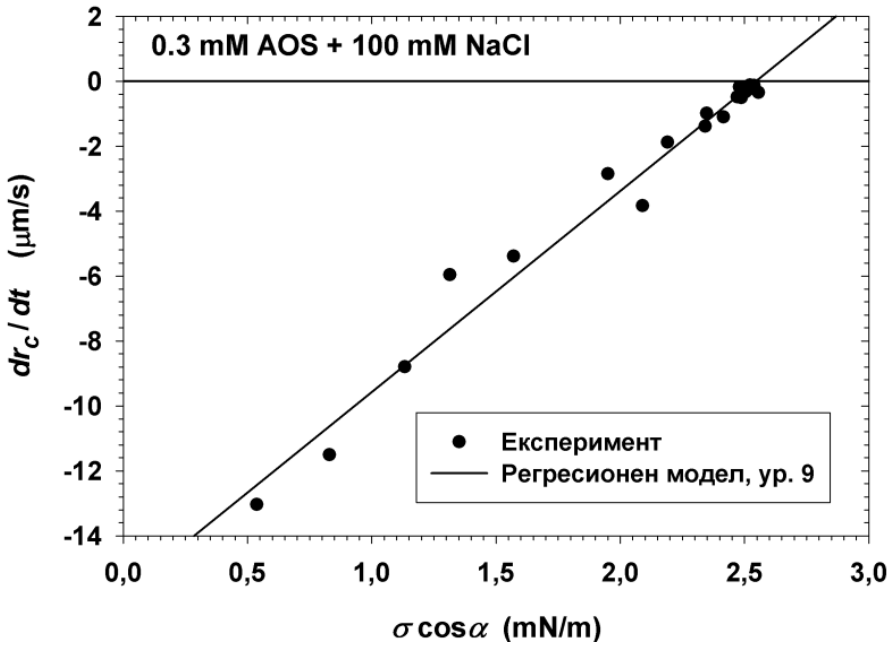
### 5.1. Увод към Глава V

Целта ни в настоящата глава е да изследваме *динамичните* аспекти на дифузионния маханизъм на откъсване на маслени капки от хоризонтална стъклена пластина потопена в разтвор на ПАВ. Вниманието ни е фокусирано върху баланса на силите при придвижването на трифазната контактна линия. В тези случаи, в уравнението на Нойман-Юнг отчитащо силовия баланс върху контактната линия, трябва да бъде включена вискозна сила. Една от целите е да се потвърди наличието на тази сила и да се определи съответния вискозен коефициент, който е важна физикохимична характеристика на разглеждания динамичен процес.

### 5.2. Експериментален метод и процедури

В нашият експеримент като ПАВ използвахме AOS ($C_{14}/C_{16}$–алфаолефинсулфонат, натриева сол). Работната концентрация на разтворите на AOS е варирана в границите от 0.3 до 1 mM. Разтворите съдържат също така и различни концентрации на NaCl като добавен електролит. За маслена фаза използвахме хексадекан (класификация “чист за анализ”).

Последователни кадри показващи различните стадии на спонтанното откъсване на маслена капка от подложката, са представени на Фигура 5.1 за разтвор съдържащ 0.3 mM AOS и 100 mM NaCl. Вижда се, че първоначално капката има сферичен профил. С течение на времето, контактната линия се свива, контактния ъгъл масло/твърдо тяло намалява и капката става продълговата (придобива профил на *висяща капка*). На последния стадий от еволюцията на профила (в случая 878 секунди след началото на експеримента), се образува




**Фигура 5.5.** Експериментално измерената скорост на контактната линия, $dr_c/dt$ като функция на $\sigma\cos\alpha$. Правата линия представлява на линейна регресия с помощта на ур. 9.

шийка. След това, следва бързо откъсване на капката от подложката.

Видео кадрите от процеса се оцифроват и записват като текстов файл с данни. Цифровите данни от така получения файл дават координатно описание на точките от профила на капката.

### 5.3. Обработка на оцифрованите профили

За да измерим точно радиуса на трифазната контактна линия, $r_c$ и на трифазния контактен ъгъл $\alpha$, използваме изчислителна процедура, основаваща се на напасване на данните с решението на капилярното уравнение на Лаплас. Физичните параметри, чиито стойности се варират в процеса на напасване, са капилярното налягане и характерната капилярна дължина.

За да се намери числено решението на уравнението на Лаплас, се решава система обикновени диференциални уравнения, в която участват три параметъра: (i) междуфазовото напрежение, $\sigma_{ow}$, което определя капилярната дължината, $l$; (ii) обемът на капката, $V$, чиято стойност е константа за дадена капка и (iii) радиусът на кривината на капката при върха й, $b$. Стойностите на тези параметри се определят чрез напасването на експерименталните данни за профила с решението на уравнението на Лаплас. При напасването се извършва вариране на стойностите на параметрите, като за всеки набор от техни стойности се решава системата ОДУ и се извършва сравняване на получения теоретичен профил с експерименталния. Като критерий за сравнение се използва методът на най-малките квадрати. Целта е да се намери оптималният набор стойности на параметрите, при който целевата функция има минимум, отговарящ на най-доброто описание на експерименталния профил с решението на уравнението на Лаплас.

Варирането на стойностите на три параметъра в хода на нелинейна оптимизация, може да доведе до възникване на изчислителна нестабилност и до получаване на резултати без физически смисъл. Би било добре, ако можем да намалим с един броя на вариираните параметри. За целта, ние определихме обема на капката, $V$, от снимка в началния момент, $t = 0$, когато повърхността на капката има практически сферична форма.

### 5.4. Числени резултати и обсъждане

Фигура 5.4 показва резултатите от обработката на 24 последователни експериментални профила на една и съща капка, т.е. еволюцията на профила с времето. Резултатите за стойностите на контактния радиус $r_c$ и конктактния ъгъл $\alpha$ са показани като функция от времето $t$. През първите 160 секунди (Стадий I), стойността на $r_c$ намалява бързо от 0.81 mm до 0.50 mm. След това следва стадий на бавно намаляване на стойността на $r_c$ от 0.50 mm до 0.30 mm за около 620 секунди (Стадий II). Крайният етап от откъсването на капката, Стадий III, е много бърз: стойността на $r_c$ намалява до 0.12 mm, появява се капилярна нестабилност и капката се откъсва (Фиг. 5.4a).

Еволюцията на контактния ъгъл (Фиг. 5.4b) с времето също преминава през три ясно открояващи се стадия. При Стадий I стойността на контактния ъгъл спада от 83° до 50°. При Стадий II стойността на $\alpha$ не се променя значително и остава постоянна, слабо варирайки около 50°. При последния етап, Стадий III, стойността на $\alpha$ нарства бързо и достига 92°.

Зависимостите $r_c(t)$ и $\alpha(t)$ могат да бъдат интерпретирани по следния начин. Във всичките стадии на процеса съществува динамичен баланс на силите за единица дължина от контактната линия, който може да се представи във вида:

$$\sigma_{os} = \sigma_{ws} + \sigma_{ow}\cos\alpha + \sigma_d \tag{5}$$

Тук $\sigma_{os}$, $\sigma_{ws}$ и $\sigma_{ow}$ са трите гранични напрежения, а $\sigma_d$ е динамичен принос свързан с дисипацията на енергия при движението на контактната линия. За очакване е стойността на $\sigma_d$ да бъде пропорционална на скоростта на движение на контакната линия:

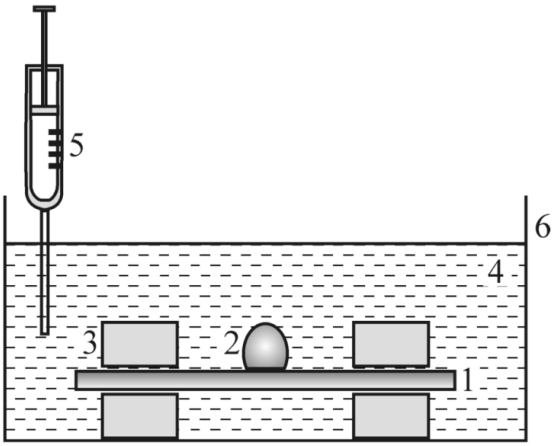
$$\sigma_d = -\beta \frac{dr_c}{dt} \tag{6}$$

$\beta$ е коефициент на триене.

Уравнение 5 представлява динамична форма на уравнението на Юнг, при която се отчита вискозното триене. Физическата причина за появата на вискозната сила на триене е фактът, че при движението на контактната линия молекулите на маслената фаза се изместват от потенциалните ями на твърдата повърхност и се заместват с водни молекули, което е съпроводено от дисипация на кинетична енергия в зоната на контактната линия.

Стадий I (Фиг. 5.4) съответства на промяна на $\sigma_{ow}$ вследствие адсорбция на ПАВ. Понижението на $\sigma_{ow}$ влияе върху силовия баланс на трифазната контактна линия и това довежда до нейното свиване към равновесно положение със съответната стойност на контактния ъгъл.

Стадий II включва интервала от време, в който $\sigma_{ow}$ и $\alpha$ са почти достигнали равновесните си стойности. Наклонът на кривата на Фиг. 5.4а за този междинен стадий е 0.24 $\mu$m/s. Последното може да бъде обяснено с молекулната дифузия на вода (и ПАВ) по протежение на границата масло/твърда подложка в зоната на трифазен контакт. Дифузията на вода откъсва маслото от твърдата подложка при контактата линия. Такъв процес би могъл да бъде причината за бавните промени в Стадий II. Понеже при този етап скоростта на движение на контактната линия $dr_c/dt$ е достатъчно малка, то $\sigma_d$ в ур. 5 може да бъде пренебрегнато и така получаваме:




**Фигура 6.1.** Схема на експерименталната клетка: 1 – стъклена пластинка; 2 – маслена капка с обем ≈ 1 μl; 3 – стъклени държатели; 4 – разтвор на ПАВ; 5 – спринцовка; 6 – кювета.

$$\sigma_{os} = \sigma_{ws} + \sigma_{ow,eq} \cos\alpha_{eq} \tag{7}$$

където с долен индекс “eq” са означени съответните равновесни стойности.

Стадий III започва, когато радиусът на контактната линия $r_c$ стане толкова малък, че профилът (формата) на висящата капка стане нестабилен.

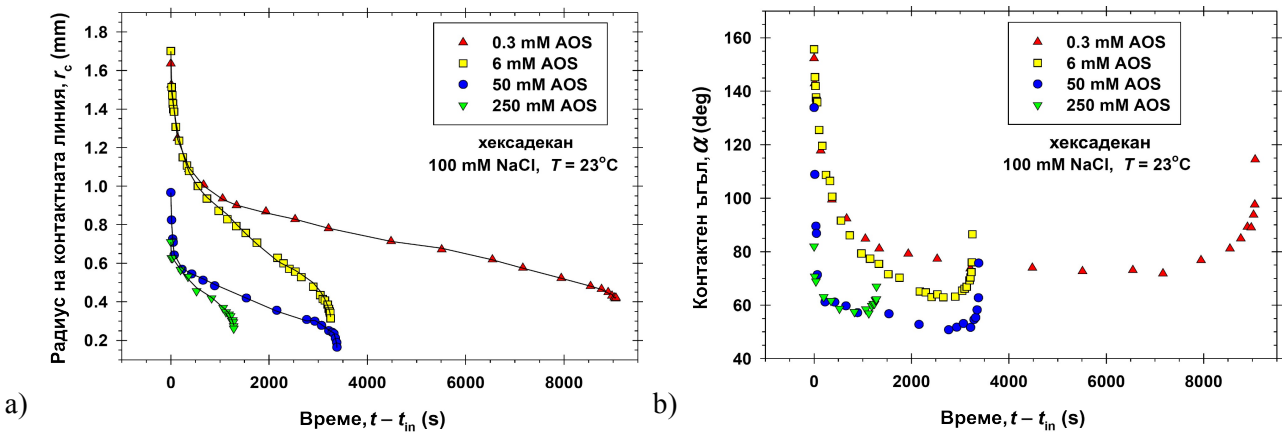
Уравнение 5 показва, че дисбалансът на междуфазовите напрежения върху контактната линия, се компенсира от линейната вискозна сила, чрез промяна на скоростта на движение на контактната линия. Ако заместим ур. 6 и 7 в ур. 5, ще получим:

$$\frac{dr_c}{dt} = \frac{1}{\beta}\left(\sigma \cos\alpha - \sigma_{ow,eq} \cos\alpha_{eq}\right) \tag{9}$$

На Фиг. 5.5 са нанесени експерименталните данни за зависимостта на производната $dr_c/dt$ от $\sigma\cos\alpha$ за всичките три стадия на процеса, съгласно ур. 9. Данните се съгласуват добре с права линия, което потвърждава валидността на ур. 6. Експерименталните точки в дясната част на Фиг. 5.5 съответстват на междинния Стадий II, докато точките в лявата част съответстват на по-динамичните Стадии I и III.

От наклона, получен чрез линейния регресионен анализ, определяме стойността на вискозния коефициент $\beta$=1.62 Pa.s. От отреза може да се пресметне, че $\sigma_{ow,eq}\cos\alpha_{eq} = 2.55$ mN/m. При $\alpha_{eq} \approx 50°$ (средната стойност на трифазния контактен ъгъл в Стадий II, виж Фиг. 5.4) се получава, че $\sigma_{ow,eq} = 3.95$ mN/m, което е в съгласие с резултата за междуфазовото напрежение, получен по метода на въртящата се капка. С помощта на изчислената стойност на наклона $dr_c/dt$, може да се получи стойността на вискозното напрежение в Стадий II: $\sigma_d = \beta u_s = 3.9 \times 10^{-4}$ mN/m. С други думи стойността на $\sigma_d$ е наистина пренебрежима при Стадий II.

Накрая ще обсъдим възможния механизъм на проникването на водни молекули между маслената и твърдата фази, което причинява откъсването на капките. Като част от процеса на разтваряне, водата може да разкъсва връзките силиций–кислород и да образува хидроксилиран слой [48]. В допълнение към това, формирането на гел-слой може да включва

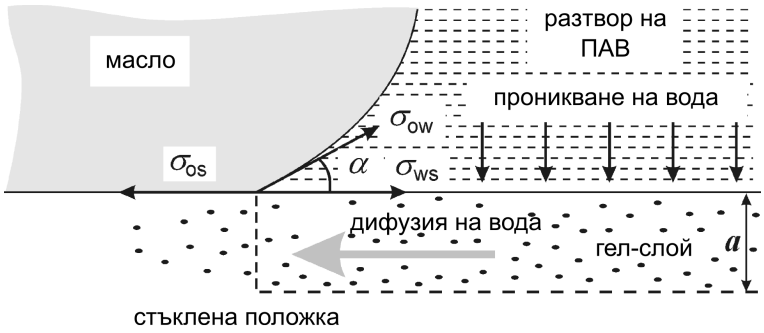



**Фигура 6.5.** Ефект от концентрацията на AOS върху процеса на откъсване на хексадеканова капка от стъклена подложка: Експериментални данни (a) за радиуса на контактната линия, $r_c$, и (b) за контактния ъгъл, $\alpha$, като функция на времето; $t_{in}$ съответства на началния момент на процеса (първи кадър). Концентрацията на NaCl е 100 mM, а температурата е 23 °C.

и процес на йонообмен, при който натриеви йони ($Na^+$) от стъклото да бъдат замествани с протони ($H^+$) [41,43,47]. За разглежданата експериментална система (Фиг. 5.3), може да се предположи, че водните молекули от гел-слоя на повърхността вода/стъкло, могат да проникват чрез дифузия между маслото и стъклото поне в близка околност на контактната линия. Наличието на водни молекули в повърхностния слой на стъклото би променило стойностите на двете повърхностни напрежения, $\sigma_{ws}$ и $\sigma_{os}$, които впоследствие биха променили силовия баланс, изразен от уравнението на Юнг (ур. 5). Резултантната некомпенсирана сила би довела до спонтанно свиване на контактната линия, каквото се наблюдава експериментално.

### 5. Изводи към Глава V

В тази глава описахме експерименти по откъсването на маслени капки от стъклени

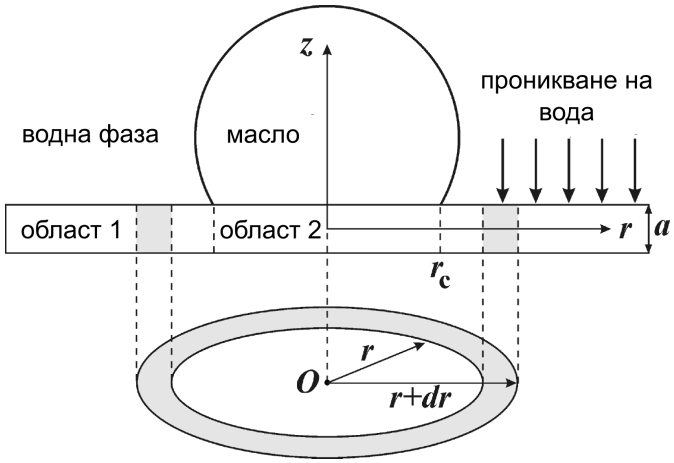



**Фигура 6.9.** Модел на спонтанното откъсване на маслена капка от стъклена подложка в разтвор на ПАВ. Водните молекули от гел-слоя на границата стъкло/вода проникват чрез дифузия под повърхността стъкло-масло (в близка околност на контактната линия) и изменят локалните стойности на двете междуфазови напрежения, $\sigma_{ws}$ и $\sigma_{os}$, които на свой ред променят силовия баланс върху контактната линия.

подложки в разтвор на йонно ПАВ. Оцифровани са профили на една капка в различни стадии на процеса на откъсването й от подложката и е проследена еволюцията на профила на капката като функция на времето (Фиг. 5.1). Чрез напасване на данните от оцифрованите профили с уравнението на Лаплас са определени фунционалните зависимости $r_c(t)$ и $\alpha(t)$ (Фиг. 5.4).

Идентифицирани бяха следните етапи на процеса на откъсването на капката от подложката: Стадий I (бърз): причината за промяната на профила на капката е намаляването на стойността на междуфазовото напрежение поради адсорбция на ПАВ; Стадий II (бавен): промените във формата на капката са причинени от спонтаното настъпление на водния менискус с постоянна скорост $u_s$, породено от проникването на вода между маслената и твърдата фази в зоната на контактната линия (в конкретния експеримент $u_s = 240$ nm/s); Стадий III (бърз): той започва, когато стойността на $r_c$ стане твърде малка, поради което формата на повърхността масло/вода става нестабилна и капката се откъсва с образуване на "шийка"; движещата сила в този стадий е подемната.

Чрез анализ на експерименталните данни, идентифицирахме две важни характеристики на процеса на откъсване на капката, чиято роля заслужава по-нататъшно следене. Те са: (i) скоростта на спонтанно свиване на контактната линия (настъпване на водния менискус), $u_s$, и (ii) вискозния коефициент на контактната линия, $\beta$. Експерименталните данни потвърждават валидността на ур. 9, което представлява форма на динаминото уравнение на Юнг. От наклона на линейната регресия (Фиг. 5.5), пресметнахме стойността на вискозния коефициент на контакната линия $\beta = 1.62$ Pa.s.




**Фигура 6.10.** Илюстрация на баланса на вода в гел-слоя. Оста $z$ на координатната система съвпада с оста на симетрия на капката; $r$ е радиалната координата, а $r_c$ е радиусът на трифазната контактна линия.

# ГЛАВА VI: Движение на контактната линия при спонтанно отделяне на маслени капки от твърда повърхност: влияние на температурата, ПАВ и йонната сила

### 6.1. Увод към Глава VI

Тук продължаваме изследването от Глава V в два аспекта. Първо, ще изследваме влиянието на факторите, които влияят най-силно върху откъсването на маслените капки: температурата и концентрациите на ПАВ и добавен електролит. Второ, ще представим количествен модел, който позволява да се интерпретира експерименталната зависимост на радиуса на контактната линия от времето, и да се определят стойностите на участващите физикохимични параметри.

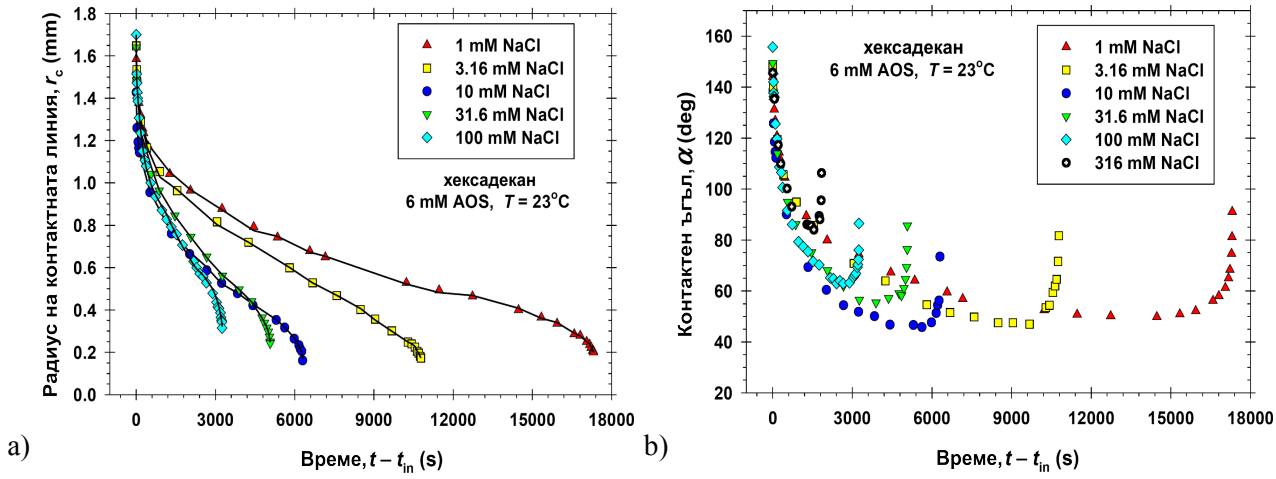
### 6.2. Експеримент

В нашите експерименти маслената фаза бе чист хексадекан. Водната фаза бе разтвор на анионно ПАВ. В ролята на ПАВ използвахме две вещества: натриев додецилсулфат (SDS) и $C_{16}$-алфаолефинсулфонат (AOS). Като неорганичен (добавен) електролит използвахме чист NaCl. В експериментите изследвахме ролята на три фактора: (i) концентрацията на ПАВ; (ii) концентрацията на NaCl и (iii) температурата. Използвахме проста експериментална установка, чиято схема е показана на Фигура 6.1.

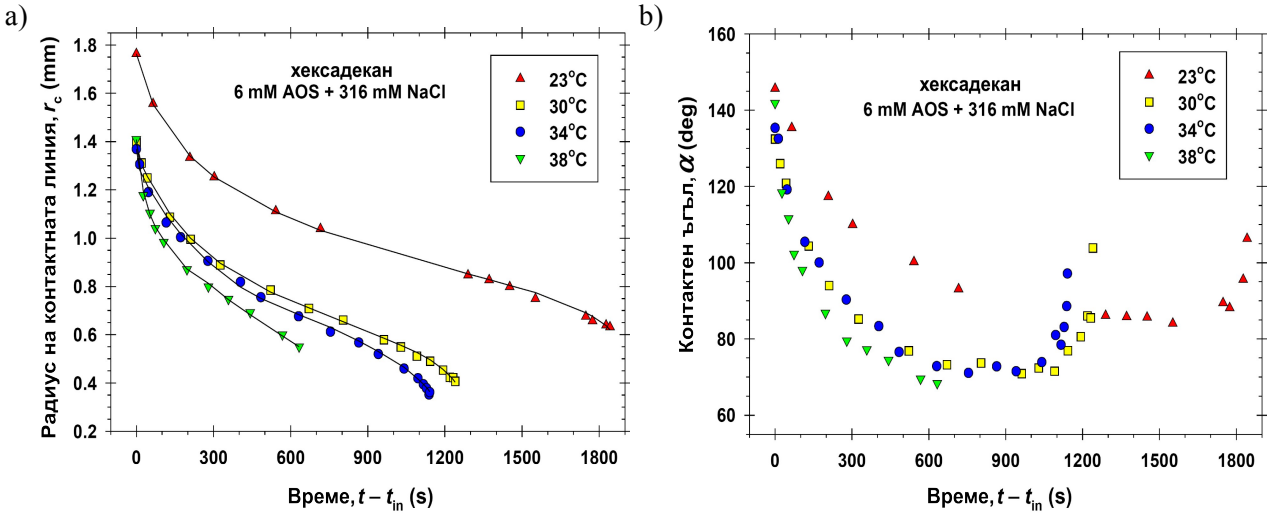
Първоначално върху сухата стъклена пластинка, чрез микропипета се поставя хексадеканова капка с обем около 1 μl. Капката се оставя в покой за 10 минути, за да умокри добре подложката и да прилепне добре към нея. След това, с помощта на спринцовка (детайл 5 на Фиг. 6.1), в кюветата се наливат 20 ml разтвор на ПАВ. След това се наблюдава и записва еволюцията на остатъчната капка. В крайната фаза на процеса се оформя шийка и накрая капката се откъсва много бързо, виж Фиг. 5.1.

Профилите на капките са заснети от видеокамерата. От интерполационните криви са определени стойностите на радиуса на контактната линия, $r_c$, контактния ъгъл, $\alpha$ и междуфазовото напрежение на границата масло-вода, $\sigma$, като функции на времето, $t$.

### 6.3. Експериментални резултати и обсъждането им



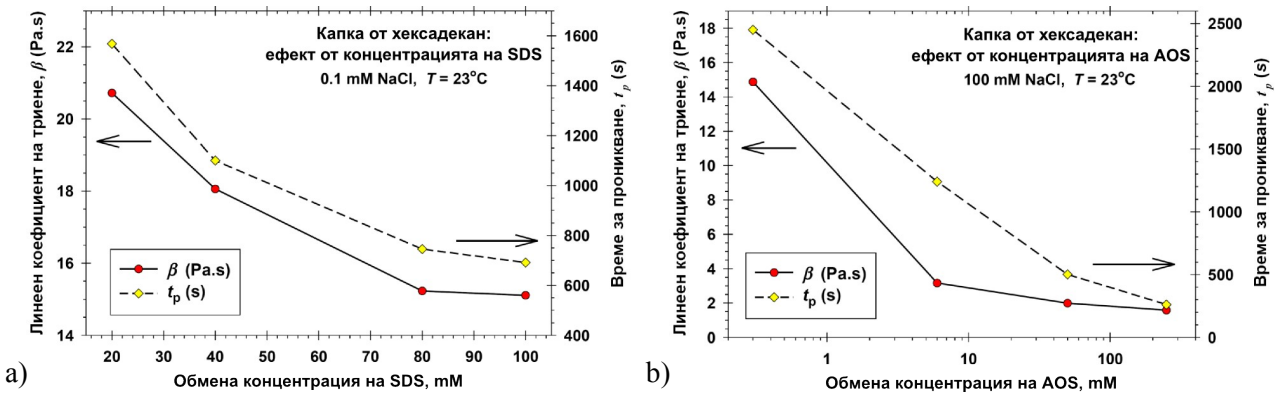

**Фигура 6.6.** Ефект от концентрацията на NaCl върху процеса на откъсване на хексадеканова капка от стъклена подложка: Експериментални данни (a) за радиуса на контактната линия, $r_c$, и (b) за контактния ъгъл, $\alpha$, като функция на времето; $t_{in}$ съответства на началния момент на процеса (първи кадър). Концентрацията на AOS е 6 mM, а температурата е 23 °C.



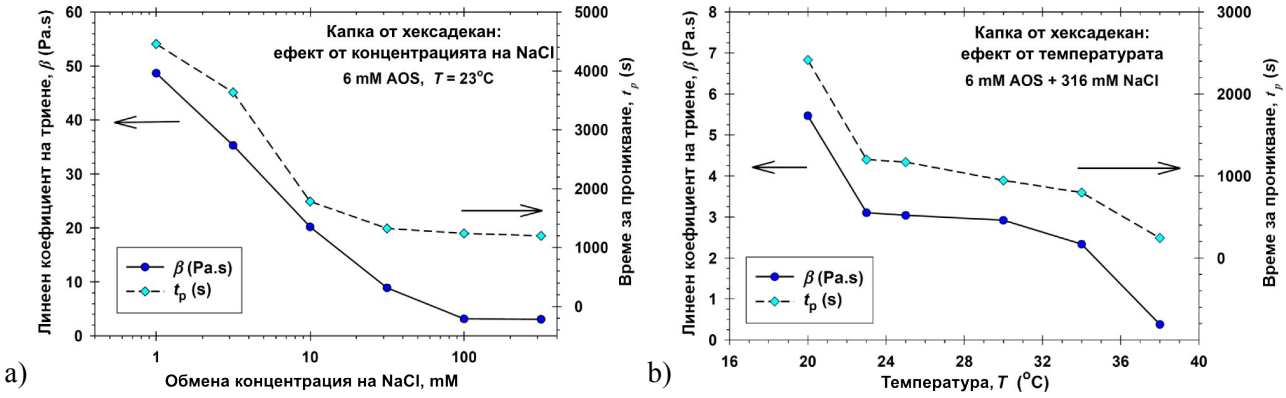

**Фигура 6.7.** Ефект от температурата върху процеса на откъсване на хексадеканова капка от стъклена подложка: Експериментални данни (a) за радиуса на контактната линия, $r_c$, и (b) за контактния ъгъл, $\alpha$, като функция на времето; $t_{in}$ съответства на началния момент на процеса (първи кадър). Концентрациите на AOS и NaCl са съответно 6 и 316 mM.

### 6.3.1. Ефекти от ПАВ, добавен електролит и температура

Стойностите на контактния ъгъл, $\alpha$, се менят през целия процес, без да се достига равновестната стойност, $\alpha_{eq}$. Подобно поведение на данните за контактния ъгъл, е различно от това, което наблюдавахме в Глава V, където стойността на $\alpha$ е практически постоянна и може да се приеме за равновесна. При внимателен оглед на детайлите в двата експеримента, се налага убеждението, че разликата в поведението се дължи на различните стъклени подложки. От друга страна формата на зависимостта $r_c(t)$ е подобна за двата експеримента.




**Фигура 6.12.** Ефект от концентрацията на ПАВ върху линейния коефициент на триене, $\beta$, и времето за проникване, $t_p$. (a) Разтвори на SDS с 0.1 mM добавен NaCl. (b) Разтвори на AOS с 100 mM добавен NaCl. Стойностите на $\beta$ и $t_p$ са получени от експериментални данни за хексадеканова капка при температура 23 °C.




**Фигура 6.13.** Коефициент на линейно триене, $\beta$, и време за проникване, $t_p$, определени от напасването на експерименталните данни за хексадеканова капка във водни разтвори на 6 mM AOS. (a) Ефект от концентрацията на NaCl при $T$ = 23 °C. (b) Ефект от температурата при фиксирана концентрацията на NaCl, 316 mM.

От фигури 6.5 се вижда, че времето необходимо за откъсване на капката намалява с повишаване на концентрацията на ПАВ. Фигура 6.6 показва, че концентрацията на добавен електролит има ясно изразен ефект върху времето за откъсване на капката: то значително намалява с повишаване на концентрацията на електролита (в случая NaCl). Накрая, Фиг. 6.7 показва, че откъсването протича по-бързо при високи температури.

### 6.3.2. Обсъждане на експерименталните зависимости

При фиксиран обем на капката, $V$, стойността на контактния радиус, $r_c$, точно определя стойността на контактния ъгъл, $\alpha$. Измереният контактен ъгъл, $\alpha$, е чисто геометрична характеристика на процеса (определен от радиуса, $r_c$, на свиващата се контактна линия), за разлика от *равновесния* контактен ъгъл, $\alpha_{eq}$, който е физически параметър, свързан с повърхностното напрежение чрез уравнението на Юнг. Дисбалансът на междуфазовите напрежения определя скоростта на придвижване на контактната линия, $dr_c/dt$.

В Глава V установихме, че данните за откъсване на маслени капки се съгласуват много

добре с динамичното уравнение на Юнг. Ако разликата $\sigma_{ws}-\sigma_{os}$ е постоянна, може да се нанесат стойностите на $dr_c/dt$ като функция $\sigma_{ow}\cos(\alpha)$, и зависимостта да се интерполира с линейна регресия. От наклона на правата може да се определи стойността на линейния коефициент на триене, $\beta$. Обаче, за данните докладвани в настоящата глава, зависимостта на $dr_c/dt$ от $\sigma_{ow}\cos(\alpha)$ не е линейна. Това може да се случи само, ако стойността на разликата $\sigma_{os}-\sigma_{ws}$ не е постоянна, а се променя с времето в хода на експериментите. Подобно поведение може да бъде следствие от образуването на гел-слой върху стъклената повърхност при контакта й с водната фаза. Последното предположение е в основата на предложения в следващия раздел теоретичен модел.

### 6.4. Теоретичен модел

#### 6.4.1. Физикохимични основи

Водните молекули в гел-слоя на границата вода/стъкло, могат да проникват чрез дифузия през повърхността масло/стъкло, поне в близка околност на контактната линия (Фиг. 6.9). Наличието на водни молекули в повърхностния слой на стъклената пластина, променя стойностите на междуфазовите напрежения $\sigma_{ws}$ и $\sigma_{os}$, които на свой ред влияят върху баланса на силите, описван от уравнението на Юнг. Резултантната некомпенсирана сила води до свиване на контактната линия.

#### 6.4.2. Дифузия на вода в повърхностния слой

Отчитаме наличието върху твърдата повърхност на гел-слой с дебелина $a$. Слоят може да бъде разделен на две области (виж Фиг. 6.10): *област 1* на повърхността вода/стъкло ( $r_c<r<\infty$), и *област 2* на повърхността масло/стъкло ($0\le r<r_c$), където $r$ е радиалната координата. С $c_1(r,t)$ и $c_2(r,t)$ са означени концентрациите на вода в областите 1 и 2:

$$c(r,t)=\begin{cases} c_1(r,t) \text{ за } r>r_c \\ c_2(r,t) \text{ за } 0<r<r_c \end{cases} \tag{4.1}$$

Образуването на гел-слоя се описва като повишаване на концентрацията на вода, $c(r,t)$, в слой от подложката с времето, $t$, до достигане на максимална концентрация, $c_{eq}$. В описвания модел, дебелината, $a$, на разглеждания тънък повърхностен слой, се приема за постоянна и се предполага, че дифузията на водни молекули става в радиално направление, т.е. $c_1$ и $c_2$ не зависят от $z$. С помощта на интегралното преобразуване на Лаплас получаваме:

$$c_b(t)=\frac{1}{2}c_\infty(t)=\frac{c_{eq}}{2}\left[1-\exp\left(-\frac{t}{t_p}\right)\right] \tag{4.23}$$

където $c_b(t)$ представлява концентрацията на вода в гел-слоя при контактната линия, а $c_\infty(t)$ – на голямо разстояние от нея в област 1. Понеже за нас интерес представлява силовият баланс върху контактната линия, се оказва, че ур. 4.23 е достатъчно за количественото описание на ефекта от дифузията на вода върху движението на контактната линия.

#### 6.4.3. Описание на движението на контактната линия

Уравнението за движение на контактната линия добива вида:

$$\beta\frac{dr_c}{dt}=\sigma_{ow}\cos[\alpha(t)]-\Delta\sigma+\gamma\exp\left(-\frac{t}{t_p}\right) \tag{4.25}$$

Уравнение 4.25 може да бъде интегрирано за да се получи зависимостта на радуиса на

контактната линия от времето:

$$r_c(t)=r_c(0)+\frac{\sigma_{ow}}{\beta}\int_0^t \cos\left[\alpha(\hat{t})\right]d\hat{t}-\frac{\Delta\sigma}{\beta}t+\frac{\gamma t_p}{\beta}\left[1-\exp\left(-\frac{t}{t_p}\right)\right] \tag{4.29}$$

където $r_c(0)$ е стойността на радиуса на контактната линия в началния момент, $t=0$.

### 6.5. Сравнение на теорията с експеримента

Фигурите 6.5а–6.7а показват много добро съвпадение между теорията и експеримента.

За различни кадри на една и съща капка при различни стадии на процеса на откъсването, е определена практически една и съща стойност на $\sigma_{ow}$, която може да бъде приета за равновесната. С други думи, динамиката на адсорбцията на ПАВ на повърхността масло/вода е толкова бърза, че равновесието се установява много преди началото на измерването.

Стойностите на параметрите $\beta$, $t_p$ и $\Delta\sigma$, определени от напасването на експерименталните данни, не показват зависимост от обема на конкретната капка, което е за очакване, предвид физическия им смисъл.

Коефициентът на линейно триене, $\beta$, и времето за проникване на вода в повърхностния слой на стъклената подложка, $t_p$, намаляват с увеличаване на концентрацията на ПАВ. $\beta$ и $t_p$ намаляват с повишаване на концентрацията на NaCl: $\beta$ се понижава 16 пъти, а $t_p$ – около 4 пъти при повишаване на концентрацията на NaCl от 1 до 316 mM. Стойностите на $\beta$ и $t_p$ се променят по един и същи начин с промяната на температурата и концентрацията на ПАВ и добавен електролит, виж Фиг. 6.12 и 6.13.

Тази корелацията между $\beta$ и $t_p$ не е изненада, защото и $\beta$, и $t_p$ са свързани с проникването на вода в подповърхностния слой на стъклената подложка. В частност, водните молекули проникват в трифазната контактна зона, измествайки адсорбираните молекули на маслената фаза от техните потенциални ями на твърдата повърхност, което води до придвижване на контактната линия. Йоните на ПАВ подпомагат откъсването на маслото от стъклената подложка, защото те се адсорбират върху новообразуваната повърхност масло/вода (в зоната на трифазния контакт) и намаляват повърхностната свободна енергия. Добавеният електролит подтиска електростатичното отблъскване между йоните на ПАВ и това повишава скоростта на адсорбция, вкл. равновесната адсорбция. Това може да бъде едно възможно обяснение за понижението на стойностите на линейния коефициент на триене, $\beta$, с повишаване на концентрацията на ПАВ и добавен електролит (Фиг. 12 и 13).

Оголената повърхност стъкло-вода е отрицателно заредена [60] и анионният ПАВ не се адсорбцира върху стъклото. По тази причина, не е съвсем ясно как йоните на ПАВ и добавен електролит влияят върху времето за проникване на вода в повърхностния слой на стъклото, $t_p$. Тук ще разгледаме две възможни обяснения.

Първото обяснение е свързано с експерименталните наблюдения, които показват, че тънък хидрофобен слой (като слой лак), покрива използваните стъклените пластини, които са търговски продукт. Това хидрофобно покритие може да бъде премахнато чрез потапяне на пластинката в сулфохромна киселина. Но така обработените стъклени пластинки стават до такава степен хидрофилни, че нанесената върху тях хексадеканова капка се отделя много бързо след наливане на разтвора на ПАВ в експерименталната клетка. По този начин, обработените пластинки стават неизползваеми. Това е причината, поради която пластините са използвани директно във вида, в който са получени от производителя, без никакви допълнителни обработки. Оттук следва, че измерваният ефект върху стойностите на $t_p$,

причинен от йоните на ПАВ и добавен електролит, най-вероятно е свързан с ролята им на хидрофилизиращи агенти или отстранители на хидрофобното покритие върху стъклената повърхност.

Второто възможно обяснение е свързано с наличие на недесорбирани молекули масло, останали върху стъклената повърхност на фазовата граница стъкло/вода след свиването на контактната линия. Мицелите на ПАВ би трябвало да солюбилизират това остатъчно масло и по този начин да се усили проникването на вода в повърхностния слой на стъклото. Освен това, известно е, че добавянето на електролит понижава електростатичната бариера, препятстваща контакта между мицелите и маслото, и по този начин подпомага процеса на солюбилизация [43].

Ефектът на температурата върху стойностите на линейния коефициент на триене, $\beta$, и времето за проникване на вода, $t_p$ (Фиг. 6.13b) е лесно разбираем, понеже е известно, че повишаването на темперарурата води до намаляване на вискозитета и ускоряване на дифузията. Това е значителен ефект, който изисква експериментите по откъсване на капки да бъдат извършвани в термостатирани клетки, за да се получават възпроизводими резултати.

### 6.6. Изводи към Глава VI

В тази глава са представени нови експериментални данни и теоретичен модел за динамиката на откъсване на маслени капки от хексадекан от твърди подложки (стъклени пластинки) във водни разтвори на анионно ПАВ в присъствие на добавен електролит. Изследвано е влиянието на температурата и концентрацията на ПАВ и добавен електролит върху движението на трифазната контактна линия (твърдо тяло/вода/масло) и динамичния контактен ъгъл (Фигури 6.5–6.7). Установено е, че и трите изброени по-горе фактора, влияят върху процеса на откъсване.

Намаляването на квазиравновесния контактен ъгъл показва, че повърхността на твърдата пластинка увеличава хидрофилността си при контакт с водната фаза. Проникването на вода води до образуването на гел-слой върху стъклената повърхност. И в двата случая водните молекули могат да се навлизат чрез дифузия в тънък слой на стъклената повърхност (Фигури 6.9 и 6.10). Проникването на вода в подложката променя междуфазовите напрежения твърдо тяло/масло и твърдо тяло/вода в зоната на трифазния контакт. Следователно балансът на напреженията върху контактната линия също бива повлиян. В динамични условия той включва линейната сила на триене, $\beta dr_c/dt$.

Разработеният теоретичен модел съдържа два кинетични параметъра: линейния коефициент на триене, $\beta$, и характерното време на проникване на вода в повърхностния слой на подложката, $t_p$. Първо е решена задачата за латералната дифузия на вода по протежение на повърхността на подложката и е изведена формула за определяне на концентрацията на водни молекули в зоната на контактната линия. След това, динамичното уравнение на Юнг е интегрирано и е определена теоретичната зависимост на радиуса на контактната линия от времето (ур. 4.29).

Налице е много добро съвпадение между теорията и експеримента (Фигури 6.4a–6.7a). Получените стойности на параметрите на модела проявяват системна зависимост от температурата и концентрациите на ПАВ и добавен електролит (Фигури 6.12 и 6.13).

## Най-важни приноси в дисертацията

1. Направено е сравнение на изотермите на Фрумкин и ван дер Ваалс по отношение на тяхната приложимост за интерпретация на повърхностното напрежение на йонни ПАВ с отчитане адсорбцията на противойони и е установено, че изотермата на ван дер Ваалс предсказва по-реалистични стойности за повърхностната дилатационна еластичност. (Глава I)
2. Разработени са теоретичен модел и изчислителна процедура за интерпретация на данни за повърхностното напрежение на смес от йонно и нейонно ПАВ на базата на двукомпонентно уравнение на състоянието от вандерваалсов тип с отчитане на адсорбцията на противойони. Направено е приложение за установяване на количеството на примес от додеканол към йонно ПАВ. (Глава II)
3. Развита е аналитична теория за динамиката на релаксация на повърхностното напрежение на йонни ПАВ като се отчита дифузията на йоните на ПАВ, противойоните и койоните на добавен електролит в двойния електричен слой. Асимптотично решение е намерено за случая на големи началини отклонения от равновесие и дълги времена. (Глава III)
4. Разработен е метод за определяне адсорбцията на йонни ПАВ върху твърди частици чрез измерване на зета-потенциала на частиците и анализ на данните с помощта на теоретичен модел. Методът не е чувствителен към формата на частиците (т.е. може да се прилага за частици с различна форма), което е потвърдено в сравнителни експерименти с частици, които имат сферична и неправилна форма. (Глава IV).
5. Извършено е експериментално и теоретично изследване на динамиката на откъсване на маслени капки от твърда подложка в разтвори на ПАВ. Анализът на данните показва, че съществува сила на триене на единица дължина от контактната линия, която е пропорционална на нейната скорост на движение. От данните е определен съответният коефициент на триене. (Глава V)
6. Чрез теоретичен анализ на опитни данни за маслени капки, които се отделят спонтанно от подложка в разтвори на йонни ПАВ е установено, че коефициента на триене при движението на контактната линия намалява с увеличението на концентрацията на ПАВ, температурата и концентрацията на електролит. (Глава VI)

## Списък на публикациите по дисертацията

[Д1] **V. L. Kolev**, K. D. Danov, P. A. Kralchevsky, G. Broze and A. Mehreteab, Comparison of the van der Waals and Frumkin Adsorption Isotherms for Sodium Dodecyl Sulfate at Various Salt Concentrations. *Langmuir* **18** (2002) 9106-9109. **Цитати: 16.**

[Д2] P. A. Kralchevsky, K. D. Danov, **V. L. Kolev**, G. Broze and A.Mehreteab, Effect of Nonionic Admixtures on the Adsorption of Ionic Surfactants at Fluid Interfaces. 1. Sodium Dodecyl Sulfate and Dodecanol. *Langmuir* **19** (2003) 5004-5018. **Цитати: 24.**

[Д3] K.D. Danov, **V.L. Kolev**, P.A. Kralchevsky, G. Broze and A. Mehreteab, Adsorption Kinetics of Ionic Surfactants after a Large Initial Perturbation. Effect of Surface Elasticity. *Langmuir* **16** (2000) 2942-2956. **Цитати: 6.**

[Д4] N. K. Dimov, **V. L. Kolev**, P. A. Kralchevsky, L. G. Lyutov, G. Broze, and A. Mehreteab, Adsorption of Ionic Surfactants on Solid Particles Determined by Zeta-Potential Measurements: Competitive Binding of Counterions, *J. Colloid Interface Sci*. **256** (2002) 23-32. **Цитати: 10.**

[Д5] **V. L. Kolev**, I. I. Kochijashky, K. D. Danov, P. A. Kralchevsky, G. Broze and A. Mehreteab, Spontaneous Detachment of Oil Drops from Solid Substrates: Governing Factors, *J. Colloid Interface Sci*. **257** (2003) 357-363. **Цитати: 11.**

[Д6] P. A. Kralchevsky, K. D. Danov, **V. L. Kolev**, T. D. Gurkov, M. I. Temelska, and G. Brenn, Detachment of Oil Drops from Solid Surfaces in Surfactant Solutions: Molecular Mechanisms at a Moving Contact Line, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44** (2005) 1309-1321. **Цитати: 7.**

**Общо: 74 забелязани цитата към 12 януари 2010 г.**

## Докладване на материали по дисертацията

1. K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, I.B. Ivanov, K. Marinova, **V.L. Kolev**, D.S. Valkovska, "Dynamic surface tension of surfactants: comparison of theory and experiment", *14th SIS, Surfactant in Solution Symposium, June 9-14, 2002, Barcelona, Spain*, oral presentation.

2. K.D. Danov, P. A. Kralchevsky, **V. L. Kolev**, D. S. Valkovska, "Dynamic Surface Tension of Surfactants: Comparison of Theory & Experiment", Conference on Physics and Design of Foams, Unilever R&D, Edgewater, New Jersey, USA; July 22-23, 2004; poster.

3. P.A. Kralchevsky, K.D. Danov, **V.L. Kolev,** T.D. Gurkov, G. Brenn, Detachment of Oil Drops from Solid Surfaces in Surfactant Solutions: Molecular Mechanisms at a Moving Contact Line, Eleventh International Conference on Organized Molecular Films (LB11), Sapporo, Hokkaido, Japan, June 26-30, 2005 – poster.

4. P.A. Kralchevsky, K. Danov, **V. Kolev**, I. Kochijashky "Spontaneous Detachment of Oil Drops from Solid Substrates: Governing Factors", General Seminar in Hindustan Lever Research Centre, Bangalore, India, 4 March 2003 – invited lecture.

5. P.A. Kralchevsky, K. D. Danov, **V.L. Kolev**, T. D. Gurkov, M. I. Temelska, G. Brenn, N.D. Denkov, "Detachment of Oil Drops from Solid Surfaces in Surfactant Solutions: Molecular Mechanisms at a Moving Contact Line", Department of Mechanics and Physics of Fluids (DMPF), Institute of Fundamental Technological Research, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland; October 28-30, 2004 – invited lecture.