Увод към дисертацията

Повърхностно активните вещества (ПАВ) намират огромно приложение в битовата химия (всевъзможни перилни и миещи препарати) както и в редица технологии, където се използват пени, емулсии и стабилизирани суспензии от твърди частици. И трите основни вида ПАВ, йонни [1,2], нейонни [3], и цвитерйонни (амфотерни) [4], имат значение за практиката. Интерес представляват както равновесната адсорбция от разтвори на ПАВ върху течни и твърди фазови граници, също така и динамиката на адсорбция, т.е. преносът на молекули на ПАВ от обема на разтвора към повърхността и образуването на адсорбционен слой с нарастваща плътност, както и съпътстващото го понижение на повърхностното напрежение. Подробно описание на постиженията в тази област може да се намери в публикуваните подробни обзори и книги [5–11], а също така и в началото на всяка глава от дисертацията във връзка с разглежданите там по-специфични проблеми.

Самата дисертация 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). Дисертацията се състои от шест глави, които представляват статии публикувани в международни списания с импакт фактор, отбелязани с номера от [Д1] до [Д6] в списъка приложен в края на настоящия увод. Следвайки практиката в някои западно-европейски страни, 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 в съответните списания, 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 Глава 1 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 да се удовлетвори изискването за термодинамична съвместимост на изотермите [14]. Нещо повече, 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 1 по отношение на тяхното съгласуване с опитни данни за течна повърхност и физическата смисленост на получените резултати дава предимство на изотермата на ван дер Ваалс.

В Глава 2 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 още едно свидетелство за адекватността на модела. Възможностите му са демонстрирани като е приложен за намиране съдържанието на додеканол като примес към йонното ПАВ натриев додецил сулфат (SDS).

В Глава 3 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 4 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 характерния размер на частиците, 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 5, от задачи за адсорбция на ПАВ преминаваме към задача за изследване *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 Attard от 2000 г. [15], 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 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 6 продължихме изследването от Глава 5, като 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 движението на контактна линия чрез въвеждането на „линеен” коефициент на триене е сравнително нова. Оказа се, че преди Attard (2000 г.) [15] идеята е изказана и в статия от de Ruijter et al. (1999 г.) [16]. След нашите работи [Д5] и [Д6], тази концепция бе използвана и в трудове на други автори, което личи по забелязаните общо 16 цитата на двете статии представящи материала в Глави 5 и 6.

Понеже всяка от главите на дисертацията има своя специфика, към всяка от тях има отделен увод, в който се прави литературен обзор на съответната област. Списък на цитираната литература е даден след всяка глава. 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 1 юли 2009 г. са забелязани 66 цитата на 6-те статии по дисертацията.

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: 14.**

[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: 21.**

[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: 10.**

[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: 10.**

Общо: 71 забелязани цитата към 28 септември 2009 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.

Публикации цитирани в Увода към дисертацията

1. Jungermann, E., *Cationic Surfactants,* Marcel Dekker, New York, 1970.
2. Lucassen-Reynders, E.H., *Anionic Surfactants – Physical Chemistry of Surfactant Action*, Marcel Dekker, New York, 1981.
3. Schick, M.J., *Nonionic Surfactants: Physical Chemistry,* Marcel Dekker, New York, 1986.
4. Lomax, E.G. *Amphoteric Surfactants*, CRC Press, Boca Raton, 1996.
5. Dukhin, S.S.; Kretzschmar, G.; Miller, R. *Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
6. Rusanov, A.I.; Prokhorov, V.A. *Interfacial Tensiometry,* Elsevier, Amsterdam, 1996.
7. Danov, K.D.; Kralchevsky, P.A.; Ivanov, I.B. "Equilibrium and Dynamics of Surfactant Adsorption Monolayers and Thin Liquid Films", in: *Handbook of Detergents, Part A: Properties*, G. Broze, Ed., Chapter 9. M. Dekker, New York, 1999; pp. 303-418.
8. Eastoe, J.; Dalton, J.S. Dynamic Surface Tension and Adsorption Mechanisms of Surfactants at the Air–Water Interface, *Adv. Colloid Interface Sci.* 85 (2000) 103-144.
9. Fainerman V. B., Möbius D., Miller R., Eds., *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*; Elsevier: Amsterdam, 2001.
10. Kralchevsky, P.A.; Nagayama, K. *Particles at Fluid Interfaces and Membranes*, Elsevier, Amsterdam, 2001; Chapter 1.
11. Kralchevsky, P.A.; Danov, K.D.; Denkov, N.D. "Chemical Physics of Colloid Systems and Interfaces"**,** Chapter 7 in "*Handbook of Surface and Colloid Chemistry",* (Third Edition; K. S. Birdi, Ed.). CRC Press, Boca Raton, 2008; pp. 197-377.
12. Kalinin, V.V.; Radke, C.J., *Colloids Surfaces A*, **1996**, *114*, 337.
13. Warszynski, P.; Barzyk, W.; Lunkenheimer, K.; Fruhner, H. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10948.
14. Kralchevsky, P.A.; Danov, K.D.; Broze, G.; Mehreteab, A. *Langmuir* **1999,** *15*, 2351.
15. Attard, P. *Langmuir* **2000**, *16*, 4455.
16. de Ruijter, M. J.; Blake, T. D.; de Coninck, J. *Langmuir* **1999**, *15*, 7836.