

УДК 532.61 : 541.183 : 661.185

## КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА РАСТВОР — ВОЗДУХ

*Файнерман В. Б.*

Дан обзор исследований кинетики адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) из растворов. Проанализировано влияние химического строения ПАВ (длина и разветвленность углеводородных цепей, вид полярной группы) на механизм адсорбционного процесса и кинетико-адсорбционные характеристики ПАВ. Обсуждена корреляция между значениями коэффициентов скорости адсорбции и десорбции и коэффициентом адсорбционного равновесия.

Библиография — 119 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1613
II. Теоретическое изучение кинетики адсорбции из растворов . . . . .	1614
III. Экспериментальные методы . . . . .	1619
IV. Кинетика адсорбции ПАВ различного строения . . . . .	1620
V. Общие закономерности и корреляционные соотношения . . . . .	1626

### I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время существенно увеличилось число работ, посвященных изучению кинетики адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границах раздела растворов с воздухом или жидкостью. Интерес к этой проблеме обусловлен тем, что многие процессы, связанные с адсорбцией ПАВ на этих границах (поверхностное разделение веществ, диспергирование, включая эмульгирование, а также пенообразование, смачивание, растекание и т. д.) и многие поверхностные явления в биологических системах протекают в условиях, когда равновесие между поверхностным слоем и объемом раствора не достигается. Изучение кинетики адсорбции дает важную информацию о природе поверхностных явлений. Оно необходимо, в частности, для понимания механизма действия ПАВ в технологических процессах и управления их действием.

Известно, что для достижения равновесного поверхностного натяжения на свежеобразованной поверхности растворов ПАВ требуется заметное время. Три основных механизма считаются ответственными за задержку в достижении равновесия. Автор работы [1] предположил, что причиной задержки является диффузия растворенного вещества из объема раствора к поверхностному слою (в современной трактовке — диффузия к приповерхностному слою, непосредственно примыкающему к поверхностному). Концепция поверхностного барьера, замедляющего переход вещества из приповерхностного слоя в поверхностный, выдвинута в работе [2]. Еще одной возможной причиной, замедляющей достижение равновесного поверхностного натяжения, считают процессы переориентации адсорбированных молекул ПАВ в поверхностном слое. Однако автор работы [3], впервые указавший на эту возможность, основываясь на данных работы [4], пришел к выводу о незначительном влиянии процессов переориентации на поверхностное натяжение растворов низкомолекулярных ПАВ. В недавно опубликованном обзоре [5] в качестве основных факторов, определяющих скорость понижения поверхностного натяжения, указаны объемная диффузия и процессы перестройки в поверхностном слое.

Следует отметить, что проблема кинетики адсорбции на границах раздела жидких фаз в монографической и обзорной литературе освещена крайне ограничено. Помимо уже упомянутого обзора [5], посвя-

щенного главным образом процессам адсорбции на периодически деформируемой поверхности, можно указать лишь на значительно устаревшие обзор [6] и раздел в монографии [7]. Результаты исследований, опубликованных в отечественной литературе, в указанных обзорах практически не отражены.

Целью данной работы является краткое рассмотрение результатов теоретических исследований кинетики адсорбции из растворов, содержащих одно ПАВ в немицеллярной форме (главным образом, на свежеобразованных недеформируемых границах раздела жидких фаз), обобщение экспериментальных результатов по кинетике адсорбции ПАВ на границе раздела раствор—воздух и анализ основных закономерностей этого процесса. При этом основное внимание удалено процессу адсорбции низкомолекулярных ПАВ.

## II. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

Важнейшим этапом в развитии теории кинетики адсорбции на границах раздела жидких фаз стала работа [8], в которой в общем виде была решена задача о диффузии ПАВ из объема раствора с адсорбцией на границе раздела фаз, впервые сформулированная в работе [9].

Физическая картина процесса адсорбции представляется следующим образом. Начальный момент времени соответствует образованию свежей поверхности (истечение жидкости из сопла, барботаж и т. п.) или же мгновенному очищению поверхности раствора от ПАВ (например, с помощью движущегося барьера). В этот момент концентрация ПАВ в поверхностном слое равна концентрации в объеме. Оценки показывают [10], что уже через  $10^{-9}$  с с момента образования границы раздела фаз концентрация ПАВ в приповерхностном слое уменьшается практически до нуля (при условии, что адсорбция является безбарьерной). В результате возникает градиент концентрации, приводящий к направленной диффузии ПАВ из объема к поверхностному слою. При наличии поверхностного барьера, а также по мере приближения к равновесию разность концентраций ПАВ в приповерхностном слое и в объеме уменьшается; соответственно снижаются диффузионный поток и скорость адсорбции. Таким образом, кинетика адсорбции в любой момент времени может быть определена путем решения уравнения диффузии, если известно значение приповерхностной концентрации.

Для плоской поверхности задача записывается в следующем виде [8, 9, 11, 12]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}; \quad x > 0, \quad t > 0 \quad (1)$$

$$c = c_0; \quad x > 0, \quad t = 0 \quad (2)$$

$$c = c_0; \quad x \rightarrow \infty, \quad t > 0 \quad (3)$$

$$AD \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{d(\Gamma A)}{dt}; \quad x = 0, \quad t > 0 \quad (4)$$

Здесь  $c$  — концентрация ПАВ;  $c_0$  — концентрация ПАВ в объеме раствора в начальный момент и в условиях равновесия;  $t$  — время, прошедшее с момента образования поверхности;  $x$  — координата ( $x=0$  — граница раздела раствор — воздух),  $D$  — коэффициент диффузии,  $\Gamma$  — динамическая адсорбция,  $A$  — площадь поверхности. Уравнение (4) является условием сохранения количества ПАВ.

Более общая постановка задачи включает вместо (1) уравнение конвективной диффузии, а вместо (4) — уравнения баланса ПАВ в поверхностном слое с учетом диффузионных и конвективных токов [11, 13].

Для недеформируемой поверхности ( $A=\text{const}$ ) граничное условие (4) сводится к виду [8, 9]

$$D \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{d\Gamma}{dt}; \quad x = 0, \quad t > 0 \quad (5)$$

а для деформируемой поверхности его можно представить в форме [11, 12]

$$D \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{d\Gamma}{dt} + \Gamma v(t); \quad x = 0, \quad t > 0 \quad (6)$$

где  $v(t) = d\ln A/dt$  — скорость деформации поверхности.

Решение задачи (1) — (3), (5) записывается в виде [8, 14, 15]

$$\Gamma = 2c_0 \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} - \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^t \frac{c(0, \tau)}{(t - \tau)^{1/2}} d\tau \quad (7)$$

где  $\tau$  — переменная интегрирования.

Видно, что наиболее общая формулировка граничного условия при  $x=0$  (уравнения (4) — (6)) приводит к интегральному уравнению, связывающему значения адсорбции и приповерхностной концентрации ПАВ. Дальнейший путь решения проблемы состоит в привлечении дополнительных уравнений, позволяющих исключить  $c(0, t)$  из уравнения (7).

Известны два различных подхода. Согласно первому из них, предполагается, что равновесие между приповерхностным и поверхностным слоями устанавливается очень быстро, а скорость процесса адсорбции определяется исключительно скоростью диффузии (диффузный механизм адсорбции). При этом связь между величинами  $\Gamma$  и  $c(0, t)$  дается уравнением изотермы адсорбции. Второй подход, более общий, учитывает как скорость диффузии, так и скорость установления равновесия между поверхностным и приповерхностным слоями (смешанный механизм адсорбции). Для его реализации используют уравнения кинетики адсорбции, связывающие  $\Gamma$  и  $c(0, t)$  в отсутствие равновесия. Наконец, имеется еще один частный случай, когда скорость диффузии велика по сравнению со скоростью установления равновесия между поверхностным и приповерхностным слоями (кинетический или адсорбционный механизм адсорбции). При этом концентрация ПАВ во всех частях раствора (в том числе и в приповерхностном слое) в любой момент времени равна  $c_0$ . В этом случае скорость адсорбции описывается уравнениями кинетики адсорбции, в которые вместе  $c(0, t)$  входит  $c_0$ .

Выражение для динамической адсорбции  $\Gamma$  при диффузионном механизме адсорбции можно получить, воспользовавшись, например, уравнением изотермы адсорбции Фрумкина [16]

$$bc_0 = \frac{\theta_0}{1 - \theta_0} \exp(-2a\theta_0) \quad (8)$$

которое хорошо описывает равновесную адсорбцию ПАВ на границах раздела жидких фаз [17, 18]. Используя его для динамических условий (т. е. введя  $c(0, t)$  и  $\theta$  вместо  $c_0$  и  $\theta_0$  соответственно), из выражения (7) получим [19, 20]:

$$\theta = \frac{2c_0}{\Gamma_\infty} \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} - \frac{1}{\Gamma_\infty b} \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^t \frac{\theta \exp(-2a\theta)}{(1 - \theta)(t - \tau)^{1/2}} d\tau \quad (9)$$

В уравнениях (8) и (9)  $b$  — константа адсорбционного равновесия;  $a$  — коэффициент взаимодействия молекул ПАВ в поверхностном слое;  $\theta_0 = \Gamma_0/\Gamma_\infty$  — равновесная степень заполнения поверхностного слоя;  $\Gamma_0$  — равновесная величина адсорбции, отвечающая концентрации  $c_0$ ;  $\Gamma_\infty$  — максимальная величина адсорбции (насыщенный монослой);  $\theta = \Gamma/\Gamma_\infty$  — степень заполнения поверхностного слоя в динамических условиях.

Уравнение (9) не имеет аналитического решения. Его удалось получить лишь для линейной изотермы [21]. Численные решения уравнения (9) для изотермы Лэнгмюра ( $a=0$ ) выполнены в работах [22—24], а для изотермы Фрумкина — в работах [19, 20]. В этих случаях используют безразмерные переменные, уменьшающие число рассчитываемых

вариантов. Проблема кинетики адсорбции на растущей сферической поверхности рассмотрена в работах [12, 13, 22, 23, 25–27].

Процесс обмена молекулами ПАВ между приповерхностным и поверхностным слоями описывают с помощью уравнения Лэнгмюра [28], выражающего суммарный поток ПАВ к поверхности в виде разности прямого (адсорбционного) и обратного (десорбционного) потоков. Величина прямого потока принимается пропорциональной концентрации ПАВ в приповерхностном слое и доле свободной поверхности, а величина обратного потока — пропорциональной адсорбции:

$$I = \beta c(0, t)(1 - \theta) - \alpha\Gamma \quad (10)$$

где  $I$  — результирующий поток,  $\beta$  и  $\alpha$  — константы скорости адсорбции и десорбции соответственно.

Уравнение (10) служит дополнительным граничным условием к (4) при решении уравнения (1). В отсутствие деформации поверхности величина потока  $I$  равна, очевидно, скорости адсорбции:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \beta c(0, t)(1 - \theta) - \alpha\Gamma \quad (11)$$

Для деформируемой поверхности скорость адсорбции определяется выражением [11]:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \beta c(0, t)(1 - \theta) - \alpha\Gamma - \Gamma v(t) \quad (12)$$

Кинетическое уравнение (11) пригодно только для случая идеально-го поверхностного слоя, так как при  $d\Gamma/dt=0$  оно переходит в изотерму Лэнгмюра. Кинетическое уравнение для поверхностного слоя, описываемого изотермой Фрумкина (8), имеет вид [29]:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \beta c(0, t)(1 - \theta) - \alpha\Gamma \exp(-2a\theta) \quad (13)$$

Иная форма записи кинетического уравнения этого типа приведена в [30]; возможны и другие варианты кинетической трактовки уравнения (8) [31]. Уравнение (13) с учетом изотермы (8) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\beta}{\Gamma_\infty} \left[ c(0, t)(1 - \theta) - \frac{\theta}{b} \exp(-2a\theta) \right] \quad (14)$$

где  $b = \beta/\alpha\Gamma_\infty$ .

Подстановка величины приповерхностной концентрации, полученной из решения диффузионно-кинетической задачи (1) — (3), (5), в уравнение (11) приводит к выражению [14, 15, 32]:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \beta \left[ c_0 - \frac{1}{(\pi D)^{1/2}} \int_0^t \frac{d\Gamma/d\tau}{(t - \tau)^{1/2}} d\tau \right] (1 - \theta) - \alpha\Gamma \quad (15)$$

Эта же проблема может быть решена и другим способом — путем совместного решения уравнения (7) и соответствующего кинетического уравнения. Используя уравнение (14), получим [29]

$$\theta = \frac{2c_0}{\Gamma_\infty} \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \left\{ t^{1/2} - \frac{1}{2} \int_0^t \left[ \frac{d\theta/d\tau}{L(1 - \theta)} + \frac{\theta \exp(-2a\theta)}{bc_0(1 - \theta)} \right] \frac{d\tau}{(t - \tau)^{1/2}} \right\} \quad (16)$$

где  $L = \beta c_0/\Gamma_\infty$ .

Уравнения (15) и (16) представляют собой точные решения диффузионно-кинетической задачи в случае смешанного механизма адсорбции. Некоторые результаты расчетов по уравнению (16) приведены в работах [29, 33].

Константы скорости адсорбции и десорбции, входящие в уравнения (10) — (16), можно детализировать на основе молекулярно-кинетического подхода [14, 34], либо выразить в терминах теории переходного со-

стояния [35, 36]. Следует отметить, что рассчитать теоретически значения констант  $\beta$  и  $\alpha$  в настоящее время невозможно, поэтому приведенные в цитируемых работах выражения используются лишь для интерпретации экспериментальных данных.

Если высота поверхностного барьера достаточно велика, то скорость адсорбции будет определяться скоростью преодоления этого барьера, т. е. собственно кинетикой адсорбции. При этом вместо уравнения (14) можно записать:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\beta c_0}{\Gamma_\infty} \left[ (1 - \theta) - \frac{\theta}{bc_0} \exp(-2a\theta) \right] \quad (17)$$

Из уравнения (17) при  $a=0$ ,  $\beta=\text{const}$ ,  $\alpha=\text{const}$  и  $\Gamma|_{t=0}=0$  следует [37, 38]

$$\theta = \frac{bc_0}{1 + bc_0} [1 - \exp(-t/\tau_a)] \quad (18)$$

где  $\tau_a = [\alpha + \beta c_0 / \Gamma_\infty]^{-1}$  — время чисто адсорбционной релаксации. Кинетика адсорбции при кинетическом механизме на деформируемой поверхности рассмотрена в работе [11].

Наиболее часто результаты исследований неравновесных свойств свежеобразованных поверхностных слоев представляют в виде зависимости динамического поверхностного натяжения растворов ПАВ от времени жизни поверхностного слоя. В случае диффузионного механизма адсорбции переход от динамической адсорбции к динамическому поверхностному натяжению осуществляется достаточно просто. Обычное в этом случае предположение заключается в том, что связь между поверхностным натяжением и адсорбцией в динамических условиях описывается той же зависимостью, что и в равновесных [3, 39]. Например, для неидеальных поверхностных слоев ПАВ, описываемых изотермой Фрумкина (8), связь между равновесным понижением поверхностного натяжения  $\pi_0$  и адсорбцией определяется уравнением состояния Фрумкина [16—18]:

$$\Pi_0 = -\Gamma_\infty RT [\ln(1 - \theta_0) + a\theta_0^2] \quad (19)$$

Аналогично для динамических условий можно написать:

$$\Pi = -\Gamma_\infty RT [\ln(1 - \theta) + a\theta^2] \quad (20)$$

Справедливость данного предположения основана на соблюдении принципа локального равновесия, который используется в теории диффузионно-контролируемой кинетики адсорбции [40]. Простейшее уравнение для  $\Pi$  при диффузионном механизме адсорбции получается при  $\theta \ll 1$ :

$$\Pi = 2RTc_0 \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (21)$$

В случае кинетического механизма адсорбционного процесса поверхностное натяжение обычно также считается зависящим только от величины адсорбции. Однако, в отличие от диффузионного механизма, этот подход является приближенным, так как не берутся в расчет вторичные химические потенциалы [40]. Различное соотношение между  $\Pi$  и  $\Gamma$  в равновесных и в динамических условиях может быть обусловлено, например, процессами ориентации и структурообразования в поверхностном слое, когда при одинаковой адсорбции неориентированный слой может иметь более высокие значения поверхностного натяжения. По-видимому, для растворов низкомолекулярных ПАВ указанное различие не выходит за пределы ошибок измерений. Помимо уже цитированных работ [3, 4], это следует из сопоставления результатов исследований [41, 42], в которых кинетика адсорбции додецилсульфата натрия была измерена методом радиоактивных изотопов, и работ [43—45], выполненных для того же ПАВ методами Вильгельми и максимального давления в пузырьке. Как показано в работе [46], значения констант скорости адсорбции, рассчитанные по данным исследований [41—45], совпали между

собой несмотря на привлечение уравнения (20) для обработки результатов работ [43—45].

Для случая кинетики адсорбции, описываемой уравнением (18), из уравнения (20) следует [38]:

$$\Pi = \Gamma_\infty RT \ln \frac{1 + bc_0}{1 + bc_0 \exp(-t/\tau_a)} \quad (22)$$

Возможность расчета динамической адсорбции по известным диффузионным и кинетико-адсорбционным характеристикам ПАВ (уравнения (15) и (16)) является существенным достижением теории кинетики адсорбции. Однако несовершенство методов теоретического расчета констант  $\beta$  и  $\alpha$  ограничивает применимость изложенной теории и выдвигает на первый план проблему экспериментального исследования кинетико-адсорбционных характеристик ПАВ и их зависимости от природы вещества, состава раствора и поверхностного слоя и пр. Использование уравнений (15) и (16) для расчетов значений констант  $\beta$  и  $\alpha$  по экспериментальным данным о динамическом поверхностном натяжении растворов наталкивается на практически непреодолимые трудности, ввиду сложной зависимости константы  $\beta$  от  $\theta$  и  $t$ .

Автор данного обзора предложил и обосновал [29, 33, 47] приближенную модель смешанного адсорбционного процесса. В соответствии с этой моделью скорость адсорбции при фиксированной степени заполнения поверхностного слоя может быть представлена в виде суммы:

$$\frac{1}{d\theta/dt} = \frac{1}{(d\theta/dt)_k} + \frac{1}{(d\theta/dt)_d} \quad (23)$$

Нижние индексы « $d$ » и « $k$ » относятся к диффузионному и кинетическому механизмам соответственно, а  $(d\theta/dt)_d$  и  $(d\theta/dt)_k$  определяются по уравнениям (9) и (17).

Если значения обратных скоростей адсорбции, входящие в уравнение (23), интерпретировать как соответствующие сопротивления, то полное сопротивление движению молекул ПАВ из объема раствора в поверхностный слой можно представить как сумму диффузионного и кинетического сопротивлений. Аналогичным образом трактуется и смешанная кинетика химической реакции первого порядка на границе раздела фаз [48].

Преимущество уравнения (23) состоит в возможности его применения для расчета кинетико-адсорбционных характеристик ПАВ. Оно позволяет по экспериментальным значениями  $d\theta/dt$  и рассчитанным по уравнению (9) значениям  $(d\theta/dt)_d$  определить скорость адсорбции при кинетическом механизме

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_k = \frac{(d\theta/dt) \cdot (d\theta/dt)_d}{(d\theta/dt)_d - d\theta/dt} \quad (24)$$

а затем и константу  $\beta$  (с помощью уравнения (17)). Экспериментальные значения констант  $\beta$  и  $\alpha$ , полученные этим методом, обсуждены ниже.

Наряду с описанной двухстадийной моделью процесса адсорбции (диффузия — адсорбция) развиваются также подходы, не связанные с привлечением кинетического уравнения: методы поверхностного потенциала [41], выравнивания химического потенциала [31], а также аналогичный предложенному в работе [31] диффузионный метод, когда поверхностному слою приписывается более низкий (по сравнению с объемом) коэффициент диффузии [49].

С другой стороны, в подходе, предложенном Ребиндером [50], диффузия игнорируется, а понижение поверхностного натяжения описывается как реакция первого порядка. Итоговое выражение имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 + \Pi_0 \exp(-kt) \quad (25)$$

где  $\sigma_0$  и  $\sigma$  — соответственно равновесное и динамическое поверхностное

натяжение раствора,  $k$  — константа скорости. Уравнение (25) широко используется для обработки экспериментальных результатов, и, как показано в [51], является частным случаем уравнения (22), описывающего чисто адсорбционную кинетику.

Приведенное здесь обсуждение не может претендовать на полноту охвата всех проблем теории кинетики адсорбции на границах раздела жидких фаз. Не отклоняясь от основной темы обзора, сошлемся лишь на некоторые работы по таким важным проблемам, как кинетика адсорбции из многокомпонентных растворов [52—55], кинетика адсорбции, сопровождающейся массопереносом через границу раздела фаз [56—58], кинетика адсорбции и динамическая поверхностная упругость для случая периодически деформируемой поверхности [5, 59—64], кинетика адсорбции из мицеллярных растворов с учетом процессов разрушения мицелл [65—68].

### III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Для изучения динамического поверхностного натяжения растворов ПАВ используют методы осциллирующей и суживающейся струи, методы формы и веса капли, максимального давления в пузырьке, метод Вильгельми, капиллярной волны и др. Метод струи используется также для измерений динамического поверхностного электрического потенциала. Прямые измерения динамической адсорбции осуществляют с помощью радиоактивных изотопов. Кратко рассмотрим наиболее часто применяемые методы с точки зрения их соответствия теоретическим моделям, описанным в предыдущем разделе.

Разработанная Релеем и Бором [69] теория колебаний жидкой струи легла в основу одного из самых распространенных методов — метода осциллирующей жидкой струи. В теории, развитой в работе [69], не были учтены неоднородность начального профиля скорости по сечению струи и поверхностная упругость. Приближенно это было сделано сравнительно недавно [70—72]. Прямые экспериментальные исследования поверхностной скорости струи воды и растворов ПАВ [73, 74], а также результаты работ [71, 72] свидетельствуют о недостаточной надежности рассчитанных значений поверхностного натяжения и времени жизни поверхности в непосредственной близости от сопла (несколько первых осцилляций). Этим объясняются большие расхождения результатов, полученных для одинаковых и тех же систем различными авторами.

Метод поверхностного электрического потенциала жидкой струи [4, 75] свободен от ряда недостатков метода осциллирующей струи; однако и в нем при определении времени жизни поверхности и скорости ее деформации возникают трудности из-за погрешностей расчета скорости поверхности струи, а также из-за эффекта Марангони [73, 74]. Одной из модификаций метода струи является метод лотка с измерением либо поверхностного натяжения текущей пленки жидкости [76], либо ее поверхностного электрического потенциала [4].

В методе объема капли для правильной интерпретации результатов измерений необходимо учитывать, с одной стороны, наличие конвективных токов в объеме капли, а с другой — деформацию (расширение) поверхности капли в процессе ее роста. Модели радиального [12, 23, 25—27] и циркуляционного [77] течения жидкости в растущей капле приводят к существенно отличающимся выражениям для динамической адсорбции. Поскольку реальная картина течения жидкости в капле достаточно сложна, то определение механизма адсорбции и расчет кинетических параметров адсорбции из экспериментальных значений динамического поверхностного натяжения, полученных методом объема капли, особенно при диффузионном или близком к нему механизмах адсорбции, сопряжен с ошибками.

Метод максимального давления в пузырьке обладает уникальными возможностями в отношении временного диапазона измерений — от 1 мс до 1000 с и более, что значительно превосходит возможности всех

существующих методов. Определение времени жизни поверхности в области больших частот образования пузырьков и необходимость учета деформации поверхности пузырька в процессе измерений — основные проблемы этого метода; они были успешно решены в работах [78—82]. В области малых времен ошибка определения  $\sigma$  составляет  $\sim 1 \text{ мН/м}$ , ошибка определения времени жизни  $1 \text{ мс}$  [81]. При сравнительно несложном способе учета деформации поверхности [83], можно рассчитывать кинетико-адсорбционные характеристики ПАВ по результатам измерений динамического поверхностного натяжения их растворов.

Для изучения медленных изменений поверхностного натяжения используют метод Вильгельми. Свежая поверхность создается при этом путем отсасывания поверхностного слоя раствора [84].

Метод измерения поверхностного натяжения на расширяющейся с заданной скоростью поверхности предложен в работе [85].

В отношении методов капиллярной волны [86, 87] и малых периодических деформаций [63, 64] возникает вопрос о том, совпадают ли механизмы адсорбции и будут ли значения констант скорости адсорбции и десорбции, рассчитанные по данным измерений динамического поверхностного натяжения обычными методами, равны тем значениям, которые получаются из данных о распространении капиллярной волны или в случае периодических деформаций поверхности. Ответ, по-видимому, должен быть отрицательным. Дело в том, что константа скорости адсорбции данного ПАВ в общем случае (см. гл. IV) зависит от различных параметров, в том числе и от времени жизни поверхностного слоя с определенной степенью заполнения. Периодические деформации растяжения — сжатия при прохождении капиллярных волн или при перемещении барьера оказывают воздействие на структуру поверхностного слоя и, следовательно, на величину констант  $\beta$  и  $\alpha$ .

Метод радиоактивных изотопов [41, 42] дает надежные значения динамической адсорбции при условии, что поправка на радиоактивность объема раствора мала. Этому условию в наибольшей мере отвечает тритий, используемый в последнее время для изучения равновесной адсорбции. Применительно же к работам [41, 42] диапазон надежных значений  $\Gamma$  ограничен областью  $t > 100 \text{ с}$ .

#### IV. КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ПАВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Экспериментальные исследования кинетики адсорбции ПАВ проводятся для выяснения механизма процесса (диффузионный, кинетический или смешанный), условий, при которых тот или иной механизм реализуется, а также для определения констант скорости адсорбции и десорбции (при кинетическом или смешанном механизмах) и их зависимости от химического строения ПАВ, его концентрации, присутствия в растворе добавок, степени заполнения адсорбционного слоя и времени его жизни.

В работах [46, 47] была предпринята попытка анализа некоторых из указанных зависимостей на основании приближенной теории смешанного адсорбционного процесса с использованием сравнительно небольшого количества опубликованных различными авторами экспериментальных данных о динамическом поверхностном натяжении растворов ПАВ. Выполненные недавно детальные исследования кинетики адсорбции на границе раздела с воздухом из водных растворов нормальных спиртов [81] и алкилсульфатов натрия [88], а также другие работы, опубликованные в последние годы, позволяют не только значительно более детально проанализировать проблему связи между свойствами ПАВ и его кинетико-адсорбционными характеристиками, но и получить ряд важных результатов, не обсуждавшихся ранее.

Для анализа кинетико-адсорбционных характеристик ПАВ из большого числа опубликованных экспериментальных работ нами отобраны лишь те, которые удовлетворяли следующим требованиям: тщательная подготовка и очистка образцов; наличие подробных сведений о равно-

весном поверхностном натяжении растворов; использование надежных методов исследования динамического поверхностного натяжения. Как следует из предыдущего раздела, последнему требованию не удовлетворяет, в частности, метод осциллирующей струи, и некоторые данные, полученные этим методом, были использованы только для качественных оценок.

Рассмотрим вначале результаты исследований кинетики адсорбции из растворов неионогенных ПАВ. Исследованию динамического поверхностного натяжения водных растворов нормальных спиртов посвящено большое число работ (см. [81]). Результаты наших исследований методом максимального давления в пузырьке [81], охватывающих широкий диапазон времен жизни поверхности (от 0,001 до 100 с) водных растворов спиртов с различной длиной углеводородной цепи (от пропилового до децилового), можно суммировать следующим образом: в гомологическом ряду спиртов константа скорости адсорбции при удлинении молекулы на одну метиленовую группу увеличивается в 3—3,5 раза<sup>1</sup>, в такой же степени, как и константа адсорбционного равновесия. Увеличение константы скорости адсорбции приводит (при 6—7 атомах углерода в молекуле спирта) к изменению механизма адсорбции: низкомолекулярные спирты адсорбируются по кинетическому механизму, высокомолекулярные — по диффузионному. Эти результаты для высокомолекулярных спиртов (гептиловый и выше) в основном согласуются с данными работы [89], в которой был использован метод поверхностного электрического потенциала жидкой струи.

Авторы работ [90] (метод максимального давления в пузырьке) и [91] (метод отрывающегося мениска) исследовали растворы децилового спирта сравнительно невысокой концентрации. В этих условиях наблюдалось более медленное (по сравнению с [81]) снижение поверхностного натяжения во времени. Анализ этих результатов позволяет заключить, что при  $t < 10$  с механизм адсорбции децилового спирта является диффузионным, а в области более длинных времен — смешанным, при примерно равных диффузионном и кинетическом сопротивлениях. Рассчитанные по данным работ [90, 91] значения константы  $\beta$  при  $t > 10$  с оказались значительно меньшими, чем полученные экстраполяцией значений  $\beta$  для низкомолекулярных спиртов в области малых  $t$  [81]. Уменьшение константы  $\beta$  с ростом  $t$ , отмеченное еще в работах [46, 47], является общим свойством большинства ПАВ и свидетельствует о значительных структурных изменениях в адсорбционном слое, в результате которых беспорядочная ориентация молекул при малых временах жизни поверхностного слоя сменяется со временем более организованной структурой, оказывающей значительное сопротивление выходу молекулы ПАВ в поверхностный слой.

Возможно и другое объяснение существования зависимости константы  $\beta$  от времени жизни поверхностного слоя. Известно (см. гл. III), что во всех методах, используемых для изучения динамического поверхностного натяжения растворов в области коротких времен (методы струи, капли, пузырька), поверхность раствора расширяется в процессе измерений, причем расширение проявляется в большей степени при малых  $t$  и в меньшей — при больших  $t$ . Таким образом, зависимость  $\beta$  от  $t$  можно представить и в форме зависимости  $\beta$  от скорости деформации поверхности  $v(t)$ . Поскольку структура объекта, как известно из реологии, зависит от скорости его деформации, то уменьшение константы  $\beta$  при увеличении  $t$  (уменьшении  $v(t)$ ) можно, по-видимому, объяснить не только задержкой в формировании равновесной структуры поверхностного слоя, но и различной степенью ее разрушения при расширении поверхности.

Смешанный механизм процесса обнаружен и при исследовании кинетики десорбции из монослоев децилового спирта при постоянном поверхностном давлении [92].

<sup>1</sup> Для спиртов C<sub>3</sub>—C<sub>7</sub>.

Положение полярной группы в молекуле спирта оказывает некоторое влияние на скорость адсорбции. Данные работ [93—95] показывают, что в растворах *втор*-октилового и *трет*-гексилового спиртов скорость понижения поверхностного натяжения несколько меньше, чем для аналогичных спиртов нормального строения.

Нормальные кислоты по кинетике адсорбции подобны соответствующим спиртам [90, 96]. В частности, для декановой кислоты (как и для децилового спирта) из данных работ [90, 91, 97] следует вывод о диффузионном механизме адсорбции при  $t < 10$  с. Кинетика адсорбции ундекановой кислоты, рассчитанная по данным работы [98] (метод Вильгельми), близка к чисто диффузионной во всем диапазоне времен жизни поверхности слоя (от 200 до 3000 с).

Результаты измерений модуля динамической поверхностной упругости растворов декановой кислоты в диапазоне угловых частот от  $10^{-2}$  до  $10^2$  с<sup>-1</sup> также свидетельствуют о диффузионном механизме адсорбции [64].

Методом максимального давления в пузырьке ( $t = 1$ —100 с) в работе [99] измерено динамическое поверхностное натяжение водных растворов децилдиметилfosфиноксида ( $C_{10}H_{21}PO(CH_3)_2$ ), додецилдиметилfosфиноксида ( $C_{12}H_{25}PO(CH_3)_2$ ), додецилдиметиламинооксида ( $C_{12}H_{25}NOX \times (CH_3)_2$ ). Сопоставление экспериментальных данных с расчетами по диффузионным уравнениям показало, что в области наименьших из изученных значений  $t$  (менее 1—2 с) эти вещества адсорбируются по диффузионному механизму, а при больших временах кинетика адсорбции является смешанной. Это согласуется с результатами работы [26], авторы которой по начальному наклону кривых в координатах  $\sigma$  —  $t$ , представленных в [99], определили коэффициенты диффузии; они оказались в хорошем согласии с реальными значениями. Детальная обработка данных работы [99] с определением значений констант  $\beta$  была предпринята в работе [46]. Все указанные ПАВ обнаруживают уменьшение константы  $\beta$  с ростом степени заполнения адсорбционного слоя и увеличением времени его жизни. Как и для нормальных спиртов, константа скорости адсорбции алкилдиметилfosфиноксидов возрастает с увеличением длины углеводородной цепи.

Кинетика адсорбции неионогенных ПАВ с полиэтиленоксидными гидрофильными группами изучена в работах [38, 99, 100—105]. Результаты измерений динамического поверхностного натяжения водных растворов додециловых эфиров гептаэтиленгликоля и нонаэтиленгликоля, а также гексадецилового эфира декаэтиленгликоля методом Вильгельми при  $t > 50$  с свидетельствуют о диффузионном механизме адсорбции этих ПАВ [103, 104]. Этот же механизм адсорбции имеет место и для гексадецилового эфира октаэтиленгликоля (метод отрыва кольца,  $t > 600$  с) [105].

В работе [100] для изучения кинетики адсорбции додециловых эфиров гекса-, гепта- и октаэтиленгликоля в диапазоне времен жизни поверхности от 0,05 до 0,9 с использовали метод динамического поверхностного электрического потенциала на поверхности текущей пленки раствора (метод лотка). Предполагая, что связь между поверхностным электрическим потенциалом раствора и величиной адсорбции одинакова в динамических и в равновесных условиях, авторы по результатам, полученным для додецилового эфира гексаэтиленгликоля, рассчитали величину адсорбции [100]. Оказалось, что найденные ими значения  $\theta$  ниже, чем рассчитанные по диффузионной теории.

Динамическое поверхностное натяжение водных растворов додецилового эфира гексаэтиленгликоля измерено также в работе [99] (метод максимального давления в пузырьке,  $t = 1$ —100 с). Обработка результатов [99] показала, что диффузионный механизм адсорбции при небольших (менее 0,02 моль/м<sup>3</sup>) концентрациях ПАВ имеет место во всем диапазоне времен жизни  $t$ . С ростом концентрации ПАВ область диффузионного механизма адсорбции сужается до 5—10 с, а при больших временах наблюдается смешанный механизм адсорбции. Для согласования результатов работ [100] и [99] необходимо предположить, что медлен-

ное изменение поверхностного электрического потенциала связано не с кинетикой адсорбции, а с медленной релаксацией структуры поверхностного слоя, не влияющей на поверхностное натяжение. Этот релаксационный процесс может быть обусловлен ориентацией полиэтиленгликолового фрагмента молекулы ПАВ.

Измерения модуля динамической упругости поверхности водных растворов додециловых эфиров гекса- и триэтиленгликоля в диапазоне угловых частот от  $10^{-2}$  до  $10^{-1}$  с<sup>-1</sup> также свидетельствуют о диффузионном механизме адсорбции этих ПАВ, как и в случае додецилового эфира пентаэтиленгликоля при очень низкой угловой частоте ( $10^{-3}$  —  $10^{-2}$  с<sup>-1</sup>) [63].

Степень разветвленности углеводородной цепи молекулы неионогенного ПАВ оказывает значительное влияние на механизм адсорбции и на величину константы скорости адсорбции. Результаты исследований динамического поверхностного натяжения водных растворов динизобутилфениксигептаэтиленгликоля  $\{[(CH_3)_2C]_2C_6H_3O(C_2H_4O)_7H\}$  методами максимального давления в пузырьке ( $t=2$ — $30$  с) [38] и веса капли ( $t=0,05$ — $2$  с) [101] свидетельствуют о кинетическом механизме адсорбции. Таким образом, молекулы с сильно разветвленными углеводородными цепями адсорбируются значительно медленнее, чем с линейными. У них также в большей степени происходит уменьшение константы скорости адсорбции по мере заполнения адсорбционного слоя (помимо упомянутого ПАВ, это имеет место для алкилдиметилfosфиноксидов и додецилдиметиламиноксида [99]).

Среди анионных ПАВ наиболее подробно изучена кинетика адсорбции из растворов алкилсульфатов натрия (см. [88]). Выполнены детальные исследования динамического поверхностного натяжения водных растворов децил-, додецил- и тетрадецилсульфата натрия в диапазоне времен жизни поверхности от 0,001 до 500 с (метод максимального давления в пузырьке) [88]. Установлено, что механизм адсорбции децилсульфата натрия является кинетическим во всем изученном диапазоне значений  $t$ , додецилсульфата натрия — кинетическим при  $t > 0,005$  с, тетрадецилсульфата натрия — диффузионным при  $t < 0,005$  с и кинетическим при  $t > 0,02$  с.

Величина константы скорости адсорбции алкилсульфатов натрия уменьшается по мере приближения к равновесию, однако график зависимости  $b$  от  $t$  при различных концентрациях ПАВ и степенях заполнения поверхностного слоя дается одной кривой. Для более детального исследования природы поверхностного барьера адсорбции авторы работы [88] провели измерения кинетики понижения поверхностного натяжения при добавках в раствор различных электролитов и неэлектролитов. Добавки неорганических электролитов, как правило, приводят к расширению диапазона времен жизни поверхности, в котором осуществляется диффузионный механизм адсорбции, и к увеличению константы скорости адсорбции  $\beta$ . Однако имеются и исключения. Так, добавки многозарядных противоионов в области малых времен жизни (малых степеней заполнения поверхностного слоя) снижают скорость адсорбции, вероятно, вследствие их структурообразующего действия на поверхностный слой воды.

Результаты измерений константы  $\beta$  в водных растворах алкилсульфатов натрия с добавками и без добавок неорганических электролитов суммированы на рис. 1 в виде зависимости  $\beta$  от константы адсорбционного равновесия  $b$ . Впервые такая зависимость для сравнительно небольшого числа ПАВ была приведена в работах [46, 47]. Видно, что константа скорости адсорбции при заданном времени жизни поверхностного слоя в области  $b < 10$  м<sup>3</sup>/моль быстро увеличивается с ростом константы адсорбционного равновесия. Дальнейший рост константы  $b$  вследствие увеличения добавок неорганических электролитов не приводит к увеличению  $\beta$ , что объясняется специфическим действием этих электролитов на структуру и свойства поверхностного слоя воды [88].

Взаимосвязь между кинетикой понижения поверхностного натяжения растворов ПАВ и структурой поверхностного слоя воды особенно нагляд-

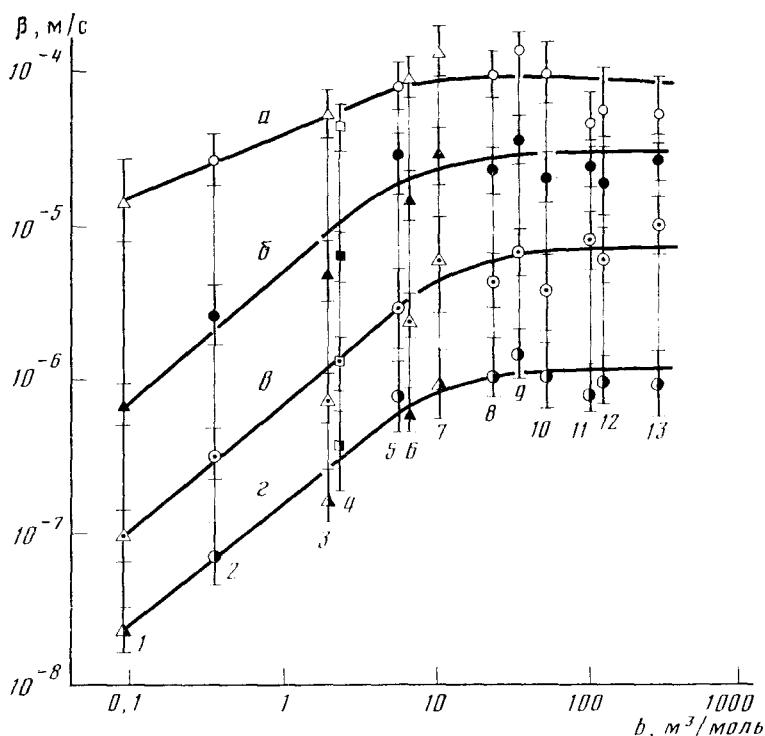


Рис. 1. Зависимость константы скорости адсорбции  $\beta$  от константы адсорбционного равновесия  $b$  при времени жизни поверхности 0,01 с (а), 0,1 с (б), 1 с (в) и 10 с (г) для алкилсульфатов натрия. 1 — ДеСН в воде; 2 — ДСН в воде; 3 — ДеСН в 0,1 М NaCl; 4 — ТСН в воде; 5 — ДСН в 0,1 М LiNO<sub>3</sub>; 6 — ДеСН в 0,5 М NaCl; 7 — ДеСН в 0,1 М NaCl; 8 — ДСН в 0,1 М NaNO<sub>3</sub>; 9 — ДСН в 0,01 М MgCl<sub>2</sub>; 10 — ДСН в 0,1 М NaCl; 11 — ДСН в 0,3 М NaCl; 12 — ДСН в 0,05 М MgCl<sub>2</sub>; 13 — ДСН в 0,5 М NaCl; температура 25°. ДеСН — C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>OSO<sub>3</sub>Na, ДСН — C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>OSO<sub>3</sub>Na, ТСН — C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>OSO<sub>3</sub>Na [88]

но проявилась при изучении водных растворов алкилсульфатов натрия, содержащих добавки нормальных спиртов с различной длиной цепи [88]. Установлено, что при примерно равных (небольших) концентрациях добавок спиртов в поверхностном слое низкомолекулярные спирты (метиловый, этиловый и пропиловый), которые, по-видимому, являются стабилизаторами структуры воды, снижают скорость адсорбции, тогда как высокомолекулярные спирты (амиловый, гексиловый, гептиловый и октиловый), являющиеся, наоборот, разрушителями структуры воды, повышают скорость адсорбции алкилсульфатов натрия.

Таким образом, результаты работы [88] свидетельствуют о том, что поверхностный барьер адсорбции алкилсульфатов натрия на границе раствор — воздух обусловлен как электростатическим отталкиванием между адсорбированными и адсорбирующими ионами (поскольку он подавляется добавками неорганических электролитов), так и эффектами, связанными, вероятно, с необходимостью разрыва водородных связей между молекулами воды в поверхностном слое (подавляется добавками разрушающих структуру воды электролитов и неэлектролитов).

В работах [53, 76] методом Вильгельми на текущей пленке раствора (метод лотка) была изучена кинетика адсорбции деканоата, додецианоата и тетрадеканоата натрия в присутствии 0,1 M NaOH в диапазоне времен жизни поверхности от 0,01 до 1,0 с. Использование уточненных значений коэффициентов диффузии этих веществ ( $5,0 \cdot 10^{-10}$ ;  $4,7 \cdot 10^{-10}$  и  $4,4 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с соответственно) [106] вместо значения  $2,8 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с, использованного в [53], позволяет сделать вывод о том, что адсорбция тетрадеканоата натрия идет по диффузионному механизму, додецианоата — по смешанному. Сказать что-либо определенное о механизме адсорбции деканоата натрия не представляется возможным, поскольку в изученном

диапазоне времени жизни поверхности его адсорбция близка к равновесной.

Динамическое поверхностное натяжение водных растворов гексадеканоата натрия измерено методом максимального давления в пузырьке в работе [107]. Установлено значительное влияние pH среды и добавок неорганического электролита ( $0,2\text{ M KNO}_3$ ) на скорость понижения  $\sigma$ . При pH 8,2, когда скорость понижения максимальна, кинетика адсорбции в присутствии неорганического электролита чисто диффузионная. При других значениях pH, а также в растворах без добавки неорганического электролита адсорбция идет по смешанному механизму.

Кинетика адсорбции дизооктилсукцин-1-сульфоната натрия ( $C_{20}H_{37}O_4SO_3Na$ ) исследована в работах [78, 108]. В работе [78] использован метод максимального давления в пузырьке ( $t=0,01\text{--}0,2\text{ с}$ ). Анализ результатов эксперимента показывает, что дизооктилсукцин-1-сульфонат натрия адсорбируется из водных растворов по смешанному механизму практически во всем изученном диапазоне времен жизни поверхностного слоя. Константа скорости адсорбции уменьшается с ростом  $t$  и увеличивается при небольших добавках хлорида натрия.

Кинетика адсорбции катионных ПАВ изучалась в работах [86, 87, 109—112]. Анализ найденной зависимости  $\sigma$  от  $t$  для додецилтриметиламмонийхлорида (метод осцилирующей струи,  $t=0,005\text{--}0,05\text{ с}$ ) [109] позволяет сделать следующие выводы: при  $t<0,01\text{ с}$  механизм адсорбции этого ПАВ является диффузионным, а при  $t>0,01\text{ с}$  имеет место смешанный механизм, причем наблюдается уменьшение константы скорости адсорбции с ростом  $t$ .

Методом максимального давления в пузырьке авторы работы [110] исследовали влияние изменения pH (от 7 до 12,5) на динамическое и равновесное поверхностное натяжение водного раствора додециламмонийацетата ( $C_{12}H_{25}NH_3CH_3COO$ ), а также додециламмонийхлорида в отсутствие добавок и с добавками ацетата натрия. Наиболее низкое значение равновесного поверхностного натяжения и наибольшая скорость понижения  $\sigma$  наблюдались при pH 9,85, когда додециламмонийацетат гидролизован (до додециламина). В этом случае при  $t<2\text{--}3\text{ с}$  имеет место диффузионный механизм адсорбции, а при увеличении времени жизни (до  $t=100\text{--}200\text{ с}$ ) — смешанный механизм. Константа  $\beta$  уменьшается с ростом  $t$ . Как и следовало ожидать, небольшие добавки ацетата натрия не влияют на кинетику адсорбции додециламмонийацетата при pH 9,85, что обусловлено отсутствием электростатического поверхностного барьера в этом случае.

Измерения динамического поверхностного натяжения для водных растворов гексадецилтриметиламмонийбромида (метод максимального давления в пузырьке,  $t=200\text{--}3000\text{ с}$ ) выполнены в области значений  $\sigma$ , близких к равновесным [111]. Обработка этих результатов показала [112], что механизм адсорбции данного ПАВ близок к кинетическому. Величина константы скорости адсорбции гексадецилтриметиламмонийбромида уменьшается с ростом времени жизни и степени заполнения поверхностного слоя и почти не зависит от температуры раствора; это, как и уменьшение  $\beta$  с повышением температуры для растворов алкилсульфатов натрия [36, 88], свидетельствует о значительной энтропийной составляющей поверхностного барьера адсорбции.

Константы скорости адсорбции и десорбции октил-, децил- и додециламмонийхлорида были определены также методом капиллярной волны [86, 87]. Следует отметить, что значения  $\beta$  для катионных ПАВ, как и полученное в этих работах значение константы  $\beta$  для додецилсульфата натрия, вероятно, завышены из-за разрушающего действия капиллярных волн на структуру поверхностного слоя, который, таким образом, как бы непрерывно обновляется. Для поверхностей же с малым временем жизни, как следует из рассмотренного выше материала, значения константы  $\beta$  выше, чем для долгоживущих.

В заключение кратко остановимся на основных результатах исследований кинетики формирования адсорбционных слоев полимеров. Дан-

ные работы [113—118] свидетельствуют о сложном, зависящем от многих факторов механизме этого процесса. Как правило, при малых концентрациях полимеров в растворе и низких степенях заполнения поверхностного слоя механизм адсорбции близок к диффузионному, тогда как с ростом концентрации увеличивается роль поверхностного барьера. Последний связывают с возрастающим вкладом сил электростатического отталкивания [113, 117] и со структурными изменениями поверхностного слоя [116—118]. На скорость адсорбции полимеров значительное влияние оказывают величины pH раствора, присутствие в нем неорганических электролитов, знак и число электрических зарядов, приходящихся на молекулу, гидрофобность ПАВ и пр. Зависимость поверхностного натяжения растворов полимеров от времени жизни поверхности удовлетворительно описывается уравнением (25).

#### V. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Сопоставление значений констант скорости адсорбции, экспериментально полученных для различных ПАВ, позволяет обнаружить ряд закономерностей. Если сравнить значения  $\beta$  при малых или средних степенях заполнения поверхностного слоя и фиксированных значениях  $t$  для ПАВ с алкильной цепью R одинаковой длины, то можно записать следующий ряд увеличения константы  $\beta$ :  $R-\text{OSO}_3\text{Na} < R-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl} < R-\text{NO}(\text{CH}_3)_2 < R-\text{NH}_2 < R-\text{COOH} < R-\text{OH} < R-\text{PO}(\text{CH}_3)_2 < R-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_6\text{H}$ .

Следует отметить, что в указанном ряду увеличивается поверхностная активность веществ, т. е. в данном случае, как и для алкилсульфатов натрия (см. рис. 1), обнаруживается корреляция между константой скорости адсорбции и константой адсорбционного равновесия. Можно поэтому ожидать, что зависимость между  $\beta$  и  $b$  будет мало чувствительна к особенностям химического строения ПАВ, и при фиксированных значениях  $\theta$  и  $t$  одно и то же соотношение будет описывать все полученные результаты. Эта зависимость при  $\beta < 0,5—0,8$  показана на рис. 2. Там же представлены результаты, полученные для алкилсульфатов натрия с добавками неорганических электролитов при  $b < 10 \text{ м}^3/\text{моль}$ ; графики при  $b > 10 \text{ м}^3/\text{моль}$  для этих систем показаны пунктиром.

Представленные на рис. 2 результаты указывают на наличие корреляции между динамическими и равновесными адсорбционными характеристиками ПАВ. При больших  $t$  зависимость  $\lg \beta$  от  $\lg b$  практически линейна во всей области значений  $b$ , тогда как в области малых времен жизни наклон кривой с увеличением  $b$  уменьшается. Это связано, по-видимому, с тем, что  $\beta$  имеет своим пределом (при полном отсутствии поверхностного барьера) величину  $\approx 10^{-2}—10^{-3} \text{ м/с}$  [36]. В области линейной зависимости  $\lg \beta$  от  $\lg b$  справедливо уравнение [47, 46]

$$\lg \beta = k_1 + k_2 \lg b \quad (26)$$

где  $k_1$  зависит от  $t$ ,  $k_2 \approx 0,7$ .

Интересно, что подобная взаимосвязь между константой скорости и константой равновесия, как было отмечено ранее [46, 47], имеет место и для ряда химических реакций, например с участием радикалов [119]. Таким образом, существует определенная аналогия между кинетикой адсорбции ПАВ на границе раздела раствор — воздух и кинетикой некоторых химических реакций. Эта аналогия служит дополнительным обоснованием для химического подхода к процессу адсорбции на этой границе, что выражается, в частности, в возможности трактовать адсорбцию как реакцию обмена с образованием промежуточного комплекса из молекул воды и ПАВ [81].

Из рис. 2 следует также, что добавление значительных количеств неорганических электролитов приводит к уменьшению константы  $\beta$ , что связано с влиянием неорганических электролитов на обменные процессы в поверхностном слое.

Полученные до настоящего времени результаты указывают на существование определенной взаимосвязи между поверхностной активностью

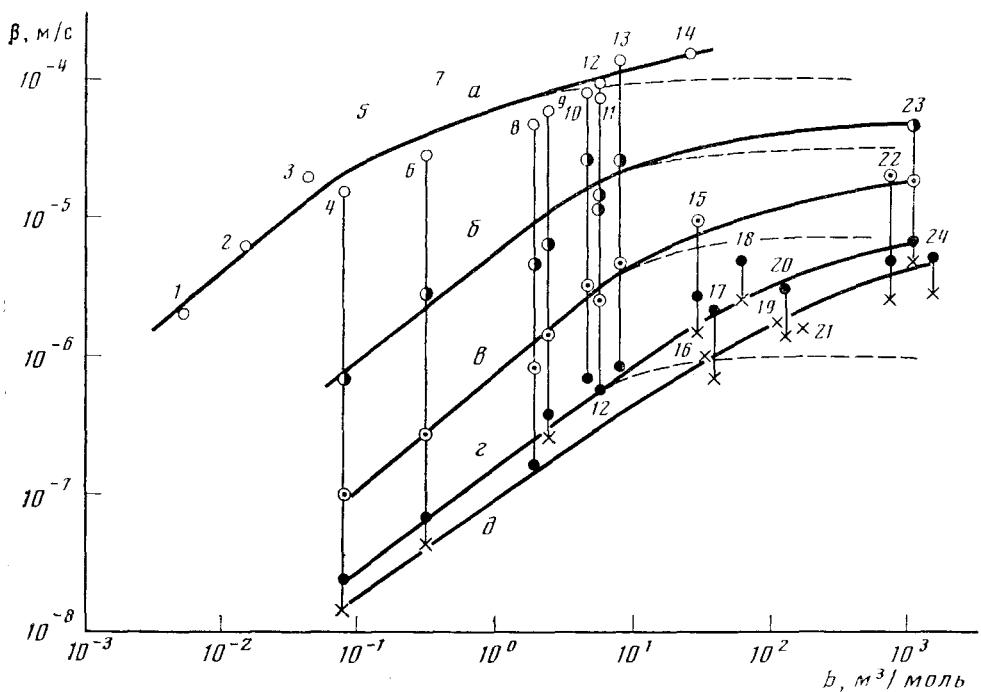


Рис. 2. Зависимость константы скорости адсорбции  $\beta$  от константы адсорбционного равновесия при времени жизни поверхности 0,01 с (а), 0,1 с (б), 1 с (в), 10 с (г) и 50 с (д) и температуре растворов 20–25°C для следующих поверхностно-активных веществ: 1 —  $C_3H_7OH$ ; 2 —  $C_4H_9OH$ ; 3 —  $C_5H_{11}OH$ ; 4 —  $C_{10}H_{21}OSO_3Na$ ; 5 —  $C_6H_{13}OH$ ; 6 —  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ ; 7 —  $C_7H_{15}OH$ ; 8 —  $C_{10}H_{21}OSO_3Na$  в 0,1 M  $NaCl$ ; 9 —  $C_{14}H_{29}OSO_3Na$ ; 10 —  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$  в 0,1 M  $LiNO_3$ ; 11 —  $C_{20}H_{37}O_4SO_3Na$ ; 12 —  $C_{10}H_{21}OSO_3Na$  в 0,5 M  $NaCl$ ; 13 —  $C_{10}H_{21}OSO_3Na$  в 1,0 M  $NaCl$ ; 14 —  $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Cl$  в 0,1 M  $NaCl$ ; 15 —  $C_{10}H_{21}PO(CH_3)_2$ ; 16 —  $C_9H_{19}COOH$ ; 17 —  $C_{12}H_{25}NO(CH_3)_2$ ; 18 —  $C_{10}H_{21}OH$ ; 19 —  $C_{10}H_{21}COOH$ ; 20 —  $C_{12}H_{25}NH_2$ ; 21 —  $C_{16}H_{33}OSO_3Na$ ; 22 —  $C_{12}H_{25}PO(CH_3)_2$ ; 23 —  $[C(CH_3)_3C]_2C_6H_3O(C_2H_4O)_7H$ ; 24 —  $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$  (по данным работ [38, 78, 81, 88, 90, 91, 97–99, 101, 107–110]).

ПАВ и механизмом его адсорбции. На рис. 3 показана зависимость от константы адсорбционного равновесия диапазонов времен жизни поверхностных слоев для различных ПАВ, в течение которых эти вещества адсорбируются по диффузионному или по кинетическому механизму. Видно, что для веществ с низкой поверхностной активностью ( $b < 0,1 \text{ м}^3/\text{моль}$ ) процесс адсорбции во всем доступном для измерений диапазоне значений  $t$  протекает по кинетическому механизму. С ростом поверхностной активности появляется некоторая область времен жизни, в которой механизм адсорбции является диффузионным, а для веществ с очень высокой поверхностной активностью (при  $b > 1000 \text{ м}^3/\text{моль}$ ) механизм адсорбции является диффузионным во всем диапазоне значений  $t$ . Для дигибутилфеноксигептадецилгликоля (точка № 23 на рис. 3) область кинетического механизма адсорбции аномально велика, что, как обсуждалось выше, связано с разветвленностью его молекулы.

На рис. 3 проведены прямые, которые делят все поле значений  $b-t$  на три области. Слева от прямой а кинетика адсорбции, как правило, контролируется поверхностным барьером. Поле значений  $b-t$ , лежащее справа от прямой б, в основном относится к диффузионному механизму адсорбции, тогда как для значений  $b$  и  $t$ , лежащих между указанными прямыми, преобладает смешанный механизм. Полученный результат очень важен, так как он позволяет прогнозировать механизм адсорбционного процесса на основании данных о равновесных адсорбционных характеристиках ПАВ.

Поскольку время жизни поверхностного слоя определяет степень его заполнения молекулами ПАВ, можно ожидать наличия корреляции меж-

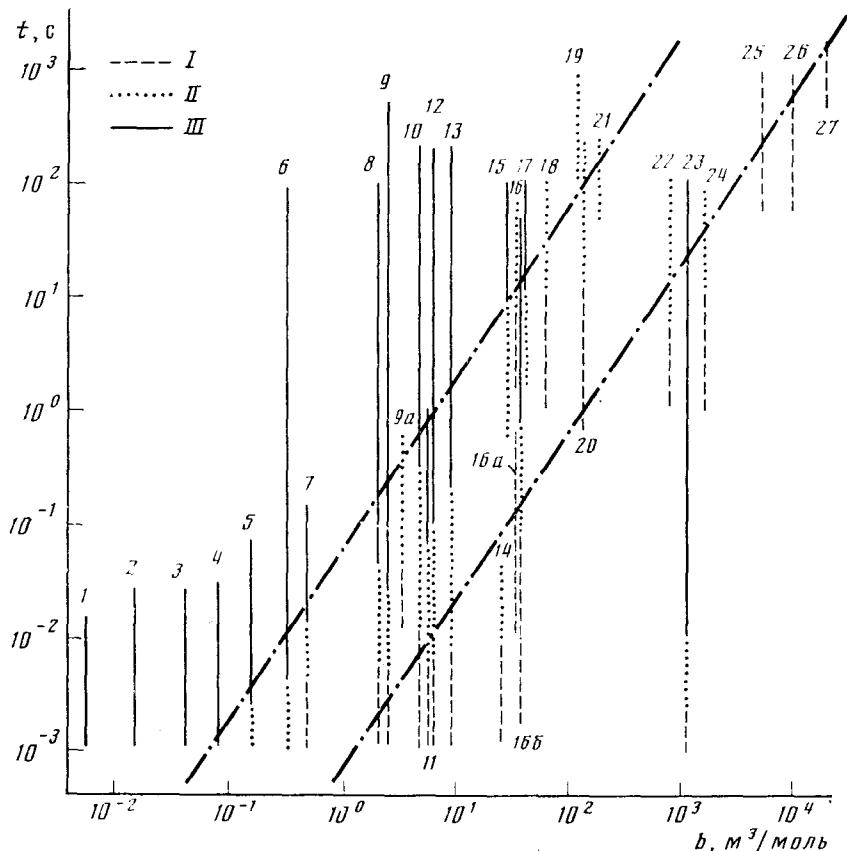


Рис. 3. Области времен жизни поверхностных слоев различных поверхностно-активных веществ, при которых реализуется диффузионный (I), смешанный (II) и кинетический (III) механизмы адсорбции. Обозначения: (1—24) — то же, что и на рис. 2; 9a —  $C_{11}H_{23}COONa$  в 0,1 M NaOH; 16a —  $C_{12}H_{25}COONa$  в 0,1 M NaOH; 16b —  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$  в 0,01 M  $MgCl_2$ ; 25 —  $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_nH$ ; 26 —  $C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_nH$ ; 27 —  $C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_nH$  (по данным работ [38, 53, 76, 78, 81, 88, 90, 91, 97—99, 101, 103—105, 107—110])

ду величиной константы адсорбционного равновесия и степенью заполнения поверхностного слоя, при которой реализуется тот или иной механизм адсорбции. Действительно, для веществ с низкой поверхностной активностью ( $b < 0,1 \text{ м}^3/\text{моль}$ ) по меньшей мере при  $\theta > 0,1$  механизм адсорбции является кинетическим, тогда как для веществ с высокой поверхностной активностью ( $b > 1000 \text{ м}^3/\text{моль}$ ) по меньшей мере при  $\theta < 0,9$  механизм адсорбции является диффузионным.

В заключение рассмотрим корреляцию между константой скорости десорбции  $\alpha$  и константой адсорбционного равновесия. Зависимость  $\alpha$  от  $b$  легко получить, воспользовавшись данными рис. 2 и соотношением  $b = \beta/\alpha\Gamma_\infty$ . Результаты представлены на рис. 4; видно, что характер зависимости  $\alpha$  от  $b$  противоположен аналогичной зависимости  $\beta$  от  $b$ . Для сравнительно слабо поверхностно-активных веществ ( $b < 0,1 \text{ м}^3/\text{моль}$ ) константа  $\alpha$  не зависит от  $b$ . По мере роста  $b$  константа  $\alpha$  уменьшается. Особенно значительно уменьшение константы скорости десорбции для растворов додецилсульфата натрия с большими добавками неорганических электролитов (показано пунктиром на рис. 4), поскольку для этих систем при  $b > 10 \text{ м}^3/\text{моль}$  константа  $\beta$  не увеличивается с ростом поверхностной активности.

По физическому смыслу константа  $\alpha$  представляет собой вероятность того, что молекула ПАВ покинет поверхностный слой за единицу времени. Следовательно, величина  $\alpha^{-1}$  есть время пребывания молекулы в адсорбированном состоянии (время адсорбции). В соответствии с рис. 4,

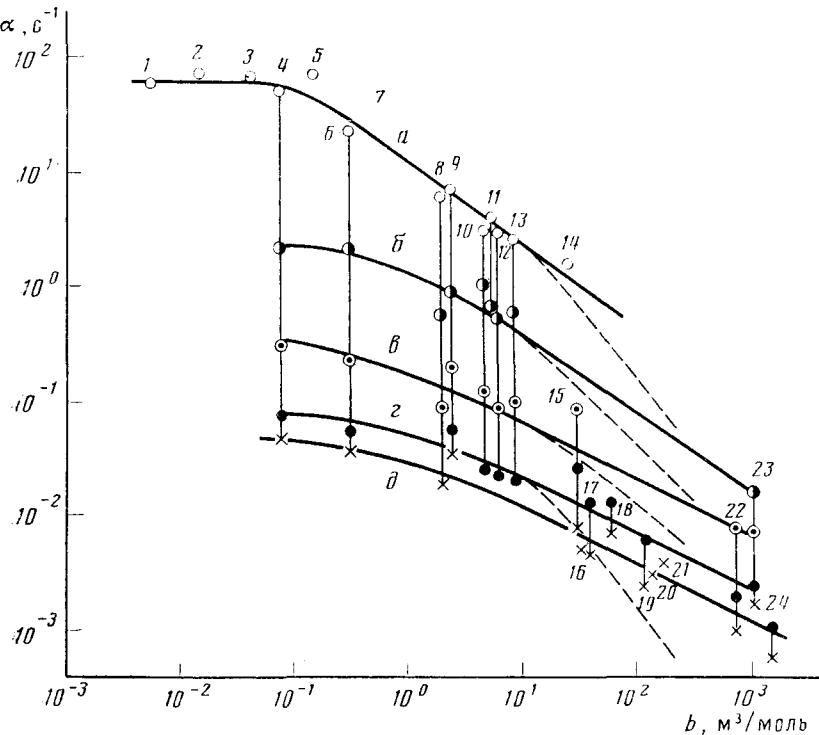


Рис. 4. Зависимость константы скорости десорбции  $\alpha$  от константы адсорбционного равновесия для различных поверхностно-активных веществ. Обозначения те же, что и на рис. 2 (по данным работ [38, 78, 81, 88, 90, 91, 97–99, 101, 107–110]).

время адсорбции увеличивается с ростом  $t$ , а при заданном времени жизни и больших значениях  $b$  — с ростом поверхностной активности вещества.

\* \* \*

Подводя итог обсуждению исследований кинетики адсорбции ПАВ на границе раздела растворов — воздух, можно заключить, что в настоящее время уже намечены основные закономерности этого процесса и установлен ряд зависимостей, позволяющих заранее сделать некоторые выводы об особенностях кинетики адсорбции того или иного ПАВ.

Вместе с тем остается не полностью выясненным или совершенно не выясненным целый ряд проблем: влияние знака и величины заряда и расположения полярных групп в молекуле ПАВ на величину  $\beta$  и на механизм адсорбции; взаимосвязь скорости деформации поверхности с кинетико-адсорбционными характеристиками ПАВ; механизм процессов структурообразования в поверхностном слое, включая процессы изменения его структуры во времени; влияние температуры на кинетику адсорбции различных ПАВ, а также анализ энергетических характеристик переходного состояния. Очень слабо изучена кинетика адсорбции из многокомпонентных растворов, а также адсорбции на границе раздела жидкость — жидкость. Решение этих проблем будет способствовать прогрессу общей теории поверхностных явлений, даст информацию о поверхностных силах, структуре, реологии и межмолекулярных взаимодействиях в адсорбционных слоях, послужит основой для разработки новых критериев синтеза и подбора высокоэффективных ПАВ и композиций, работающих в неравновесных условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Milner S. R. Phil. Mag., 1907, S. 6, v. 13, p. 96.
2. Doss K. S. G. Kolloid-Z., 1939, B. 86, S. 205.
3. Hansen R. S. J. Colloid Sci., 1961, v. 16, p. 549.

4. Posner A. M., Alexander A. E. Trans. Faraday Soc., 1949, v. 45, p. 651.
5. Van den Tempel M., Lucassen-Reynders E. H. Adv. Colloid Interface Sci., 1983, v. 18, p. 281.
6. Defay R. E., Petre G. In: Surface and Colloid Science, v. 3./Ed. by Matiyević E. N. Y.: Wiley Intersci., 1970, p. 27.
7. Davies J. T., Rideal E. K. Interfacial Phenomena. N. Y.: Acad. Press, 1963, p. 165.
8. Ward A. F. H., Tordai L. J. Chem. Phys., 1946, v. 14, p. 453.
9. Bond W. N., Puls H. O. Phil. Mag. 1933, v. 24, p. 864.
10. Tsionopoulos C., Newan J., Prausnitz J. M. Chem. Eng. Sci., 1971, v. 26, p. 817.
11. Кротов В. В., Русанов А. И. Коллоидн. журн., 1977, т. 39, с. 48.
12. Guidelli R., Pezzatini G. J. Electroanal. Chem., 1977, v. 84, p. 211.
13. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.
14. Baret J. F. J. chim. phys., 1968, v. 65, p. 895.
15. Petrov J. G., Miller R. Colloid Polymer Sci., 1977, v. 255, p. 669.
16. Frumkin A. Z. phys. Chem., 1925, B. 116, S. 466.
17. Дамаскин Б. Б. В кн.: Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973, с. 61.
18. Файнерман В. Б. Журн. физ. химии, 1982, т. 56, с. 2507.
19. Rampazzo L. Electrochim. Acta, 1969, v. 14, p. 733.
20. Файнерман В. Б., Силина В. Д. Коллоидн. журн., 1977, т. 39, с. 822.
21. Sutherland K. L. Austral. J. Sci. Res., 1952, Ser. A, v. 5, p. 683.
22. Delahay P., Fiske C. T. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 2628.
23. Левич В. Г., Хайкин Б. П., Белоколос Е. Д. Электрохимия, 1965, т. 1, с. 1273.
24. Hansen R. S. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 637.
25. Долинский А. А., Иванецкий Г. К., Корчинский А. А. В кн.: Теплофизика и теплотехника, вып. 19. Киев: Наукова думка, 1971, с. 37.
26. Joos P., Rillaerts E. J. Colloid Interface Sci., 1981, v. 79, p. 96.
27. Miller R. Colloid Polymer Sci., 1980, v. 258, p. 179.
28. Langmuir I. J. Amer. Chem. Soc., 1918, v. 40, p. 1361.
29. Файнерман В. Б. Коллоидн. журн., 1977, т. 39, с. 113.
30. Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H. Theory of Rate Processes. N. Y.: McGraw-Hill, 1941, p. 365.
31. Файнерман В. Б. Коллоидн. журн., 1980, т. 42, с. 1143.
32. Baret J. F. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 2755.
33. Файнерман В. Б., Ямилова В. Д. Электрохимия, 1979, т. 15, с. 1068.
34. Кротов В. В. В кн.: Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений, вып. 5. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979, с. 146.
35. Lindstrom F. T., Haque R., Coshow W. R. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, S. 495.
36. Файнерман В. Б. Коллоидн. журн., 1978, т. 40, с. 924.
37. Merigoux R., Aubry M. J. chim. phys., 1939, v. 36, p. 221.
38. Файнерман В. Б., Сапиро В. С. Коллоидн. журн., 1973, т. 35, с. 601.
39. Фрумкин А. Н., Левич В. Г. Журн. физ. химии, 1947, т. 21, с. 1183.
40. Defay R., Prigogine I., Sanfeld A. J. Colloid Interface Sci., 1977, v. 58, p. 498.
41. Kimizuka H., Abood L. G., Tahara T., Kaibara K. Ibid., 1972, v. 40, p. 27.
42. Matsuura R., Kimizuka H., Miyamoto S., Shimosawa R., Yatsunami K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1959, v. 32, p. 404.
43. Kloubek J., Neumann A. W. Tenside. 1969, B. 6, S. 4.
44. Kloubek J. Ibid., 1975, B. 12, S. 213.
45. Kloubek J. J. Colloid Interface Sci., 1972, v. 41, p. 17.
46. Файнерман В. Б. Коллоидн. журн., 1977, т. 39, с. 106.
47. Файнерман В. Б. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 659.
48. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967, с. 53.
49. Yousef A., McCoy B. J. J. Colloid Interface Sci., 1983, v. 94, p. 497.
50. Жигач К. Ф., Ребиндер П. А. Журн. физ. химии, 1939, т. 13, с. 94.
51. Файнерман В. Б. Коллоидн. журн., 1978, т. 40, с. 530.
52. Кротов В. В., Русанов А. И. Там же, 1977, т. 39, с. 58.
53. Van den Bogaert R., Joos P. J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 190.
54. Кротов В. В. Коллоидн. журн., 1981, т. 43, с. 464.
55. Файнерман В. Б. Журн. физ. химии, 1984, т. 58, с. 428.
56. Shimabashi T., Shiba T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1965, v. 38, p. 572.
57. England D. C., Berg J. C. AIChE Journal, 1971, v. 17, p. 313.
58. Кротов В. В. Коллоидн. журн., 1981, т. 43, с. 475.
59. Van den Tempel M., Van den Riet R. P. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 2769.
60. Sasaki M., Yusunaga T., Tatsumoto N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 852.
61. Носков Б. А. Коллоидн. журн., 1982, т. 44, с. 492.
62. Lucassen J., Van den Tempel M. J. Colloid Interface Sci., 1972, v. 41, p. 491.
63. Van Voorst Vader F., Erkens Th. F., Van den Tempel M. Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, p. 1170.
64. Lucassen J., Van den Tempel M. Chem. Eng. Sci., 1972, v. 27, p. 1283.
65. Lucassen J. Faraday Disc., 1975, v. 59, p. 76.
66. Файнерман В. Б. Коллоидн. журн., 1981, т. 43, с. 94.
67. Miller R. Colloid Polymer Sci., 1981, v. 259, p. 1121.
68. Rillaerts E., Joos P. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 3471.
69. Бор Н. Избранные труды, т. 1. М.: Наука, 1970, с. 7.
70. Кончуррова Н. Н., Носков Б. А., Русанов А. И. Коллоидн. журн., 1974, т. 36, с. 559.
71. Quinn G. P., Saville D. A. Chem. Eng. Sci., 1974, v. 29, p. 247.

72. Носков Б. А., Коцурова Н. Н. Коллоидн. журн., 1979, т. 41, с. 77.
73. Davies J. T., Makepeace R. W. AIChE Journal, 1978, v. 24, p. 524.
74. Jobert P. P., Leblond J. J. Colloid Interface Sci., 1979, v. 68, p. 478.
75. Коцурова Н. Н., Носков Б. А., Русанов А. И. Докл. АН ССР, 1976, т. 227, с. 1386.
76. Van den Bogaert R., Joos P. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 2244.
77. Файннерман В. Б. Журн. физ. химии, 1983, т. 57, с. 457.
78. Austin M., Bright B. B., Simpson E. A. J. Colloid Interface Sci., 1967, v. 23, p. 108.
79. Kloubek J. Tenside, 1968, B. 5, S. 317.
80. Файннерман В. Б. Коллоидн. журн., 1979, т. 41, с. 111.
81. Файннерман В. Б., Лыльк С. В. Там же, 1982, т. 44, с. 598.
82. Kloubek J. J. Colloid Interface Sci., 1972, v. 41, p. 7.
83. Файннерман В. Б. Коллоидн. журн., 1980, т. 42, с. 96.
84. Neumann A. W., Tanner W. Tenside, 1967, B. 4, S. 220.
85. Rillaerts E., Joos P. J. Colloid Interface Sci., 1982, v. 88, p. 1.
86. Sasaki M., Yasunaga T., Tatsumoto N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 858.
87. Sasaki M., Tatsuya Y., Satake S., Ashida M. Ibid., 1977, v. 50, p. 3144.
88. Файннерман В. Б., Лыльк С. В. Коллоидн. журн., 1982, т. 44, с. 1141.
89. Носков Б. А., Коцурова Н. Н., Русанов А. И. Там же, 1979, т. 41, с. 804.
90. Kuffner R. J. J. Colloid Sci., 1961, v. 16, p. 497.
91. Defay R., Hommelen J. R. Ibid., 1959, v. 14, p. 401.
92. Baret J. F., Bois A. G., Casalta L., Dupin J. J., Firpo J. L., Gonella J., Melinon J. P., Rodeau J. L. J. Colloid Interface Sci., 1975, v. 53, p. 50.
93. Addison C. C. J. Chem. Soc., 1944, p. 252.
94. Addison C. C. Ibid., 1944, p. 477.
95. Addison C. C. Ibid., 1945, p. 98.
96. Defay R., Hommelen J. R. J. Colloid Sci., 1959, v. 14, p. 411.
97. Addison C. C. J. Chem. Soc., 1946, p. 579.
98. Dervichian D. G. Kolloid — Z., 1956, B. 146, S. 96.
99. Bendure R. L. J. Colloid Interface Sci., 1971, v. 35, p. 238.
100. Kretzschmar G. Tenside, 1972, B. 9, S. 267.
101. Кудряшов В. Б. Гидрообеспыливание горных выработок при отрицательных температурах. М.: Наука, 1976, с. 78.
102. Schwuger M. J., Hell W. D. Prag. Colloid Polym. Sci., 1978, p. 68.
103. Lange H. J. Colloid Sci., 1965, v. 20, p. 50.
104. Lange H. In: Nonionic Surfactants/Ed. by Schick M. N. Y.: Marcel Dekker, 1967, p. 443.
105. Кофанов В. И., Руденко С. В., Леви С. М. Коллоидн. журн., 1975, т. 37, с. 172.
106. Руд Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971, с. 592.
107. Kulkarni R. D., Somasundaran P. AIChE Symp. Ser., 1975, v. 71, p. 124.
108. Kragh A. M. Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, p. 225.
109. Caskey J. A., Barlage W. B. J. Colloid Interface Sci., 1971, v. 35, p. 46.
110. Finch J. A., Smith G. W. J. Colloid Interface Sci., 1973, v. 45, p. 81.
111. Цикурина Н. Н., Задымова Н. М., Пугачевич П. П., Рабинович И. И., Маркина З. Н. Коллоидн. журн., 1977, т. 39, с. 513.
112. Маркина З. Н., Задымова Н. М., Цикурина Н. Н. Там же, 1978, т. 40, с. 876.
113. Blank M., Lee B. B., Britten J. S. J. Colloid Interface Sci., 1975, v. 50, p. 215.
114. Lankveld J. M. G., Lyklema J. Ibid., 1972, v. 41, p. 454.
115. Файннерман А. Е., Липатов Ю. С., Кулик В. М. Коллоидн. журн., 1968, т. 31, с. 140.
116. Измайлова В. Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1974.
117. Поп Г. С., Танчук Ю. В. Укр. хим. журн., 1979, т. 45, с. 991.
118. Кутейщ Н. Т. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1976.
119. Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. М.: Наука, 1958.

ВНИПИЧерметэнергоочистка,  
Донецкий филиал