

Релаксация поверхностных свойств водных растворов поверхностно-активных веществ и механизм адсорбции

Н.Н.Кочурова, А.И.Русанов

Санкт-Петербургский государственный университет

198904 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский проспект, 2,

факс (812) 428–6939

Рассмотрены результаты экспериментальных исследований динамического поверхностного натяжения и неравновесного поверхностного электрического потенциала водных растворов поверхностно-активных веществ при различных концентрациях и температурах. Проанализированы особенности изменения этих величин в зависимости от возраста поверхности. Рассмотрено уравнение термодинамики необратимых процессов, связывающее неравновесные свойства поверхности с величиной адсорбции, и корреляционная связь между изменениями поверхностного натяжения и поверхностного потенциала. Описаны методы определения механизма адсорбции.

Библиография — 65 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1150
II. Экспериментальное исследование динамического поверхностного натяжения	1150
III. Экспериментальное исследование неравновесного поверхностного электрического потенциала	1154
IV. Термодинамическая взаимосвязь поверхностного натяжения и поверхностного электрического потенциала в неравновесных условиях	1157
V. Методы исследования механизма адсорбции	1159

I. Введение

Многие процессы, связанные с адсорбцией поверхностно-активных веществ (ПАВ) — разделение, пенообразование, диспергирование, смачивание и т.п. — протекают в условиях, когда равновесие между поверхностным слоем и объемом раствора не достигается. Поэтому для понимания механизма действия ПАВ в природных или технологических процессах очень важны сведения о неравновесных свойствах поверхности и кинетике адсорбции.

Кинетике формирования адсорбционных слоев посвящено большое число работ, в которых рассматривается диффузия ПАВ из объема раствора с осложняющими явлениями на поверхности, такими как электрическое взаимодействие ионов, переориентация молекул ПАВ или ионов, процессы адсорбции в поверхностном слое и др. Данные этих исследований уже представлены в ряде обзоров,^{1–5} однако новые результаты, касающиеся измерения поверхностного натяжения и поверхностного электрического потенциала остались неучтенными. Следует отметить, что сложность исследуемых неравновесных процессов затрудняет учет всех факторов, влияющих на измерение. Приближенность гидродинамических моделей, используемых при описа-

нии кинетики адсорбции, является еще одной причиной снижения надежности результатов исследования. И, наконец, необходимо указать на сложность очистки веществ и сильное влияние на кинетику различных микропримесей. Все эти причины стимулируют совершенствование имеющихся и поиски новых методов изучения поверхностных свойств растворов. В данной статье мы решили сосредоточиться на результатах экспериментального и теоретического исследования релаксации двух главнейших поверхностных свойств растворов ПАВ — поверхностного натяжения и поверхностного электрического потенциала, — а также проанализировать методы определения механизма адсорбции ПАВ.

II. Экспериментальное исследование динамического поверхностного натяжения

Первое экспериментальное исследование динамического поверхностного натяжения мыльных растворов было выполнено Дюпре.⁶ Изучая проблему устойчивости мыльных пленок, Релей⁷ измерил динамическое поверхностное натяжение на струе мыльного раствора и показал, что при «возрасте» поверхности менее 0.01 с оно достигает значения, соответствующего чистой воде. В процессе дальнейшего исследования появились различные методы измерения динамического поверхностного натяжения. Для изучения быстрой релаксации поверхности (10^{-1} – 10^{-2} с) используются методы осциллирующей струи, колокола, падающего мениска и ряд других (см., например,^{4,8–12}). Для изучения более медленной релаксации (секунды, минуты, часы) успешно применяются методы максимального давления в газовом пузырьке, капиллярных волн и некоторые иные.^{4,11–13} Наибольшее распространение получили методы осциллирующей струи и максимального давления в пузырьке.

Н.Н.Кочурова. Доктор химических наук, профессор кафедры коллоидной химии С-ПбГУ. Исследования в области изучения термодинамики необратимых процессов, неравновесных поверхностных явлений.

А.И.Русанов. Академик, доктор химических наук, заведующий той же кафедрой. Исследования в области изучения термодинамики растворов, статистической физики, поверхностных явлений.

Дата поступления 21 января 1993 г.

Методом максимального давления в газовом пузырьке исследуется обычно релаксация поверхностного натяжения в достаточно широком временном интервале. Однако в промежутке 10^{-3} – 10^{-2} с, как отмечается, например, в работах^{2,12}, результаты становятся менее надежными и требуют дополнительных поправок. Что касается метода осциллирующей струи, то он также требует поправок, как традиционных (которым, однако, долгое время не придавали значения), так и установленных недавно. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

1. Поправки в методе осциллирующей струи

Метод осциллирующей струи¹⁴ — один из наиболее разработанных и точных динамических методов. Он предложен Релеем в 1879 г. как метод измерения поверхностного натяжения «почти идеально чистой и непрерывно восстанавливаемой поверхности».⁷ Еще Бидон, а затем Магнус и Бафф рассматривали изменение формы струи, вытекающей под давлением из некруглого отверстия. Если струя вытекает из круглого отверстия, то сечение ее, хотя и уменьшенное по площади, сохраняет круглую форму. Сечение струи, вытекающей из эллиптического отверстия, совершает колебания около круга равновесия, так как капиллярные силы стремятся придать струе цилиндрическую форму. Релей показал, как поверхностное натяжение связано с длиной волны колебания λ и другими параметрами струи.

Существенно развил теорию метода осциллирующей струи Н.Бор.^{14,15} Он учел влияние вязкости, конечности амплитуды колебаний струи, плотности окружающей среды и гидродинамического профиля скорости внутри струи. Современный вид формулы Бора для расчета поверхностного натяжения γ следующий:

$$\gamma = \frac{4G^2(\rho + \rho_1)[1 + (37/24)b^2/a^2]}{6a\lambda^2 + 10\pi^2 a^3} K, \quad (1)$$

где G — объемный расход жидкости, ρ — плотность жидкости, ρ_1 — плотность воздуха, a — средний радиус струи, b — амплитуда колебаний струи, λ — длина волны колебаний, K — коэффициент, учитывающий влияние профиля скорости в струе.

В теории метода осциллирующей струи необходимо как можно более точно описать характер течения струи, вытекающей из эллиптического отверстия, т.е. учесть профиль скорости в поперечном сечении, откуда вычисляется поправка K . Скорость на оси струи заметно больше, чем на поверхности, особенно на начальном участке. Райдил и Сезерленд^{16,17} отмечали, что около отверстия скорость элемента струи на 10% ниже средней скорости струи, вычисляемой из расхода жидкости. Вследствие вязкости жидкости разброс скоростей постепенно уменьшается по длине струи.

Пытаясь выяснить влияние гидродинамики течения струи на величины измеряемых параметров, авторы работ^{8–20} исследовали зависимость длины волны колебаний от номера волны, средней скорости струи, размеров эллиптического отверстия. В работах^{21–25} для учета влияния профиля скорости на динамическое поверхностное натяжение вводились полуэмпирические поправки. Так, в статье Хансена с соавт.²⁴ для длин волн, начиная с четвертой, поправка представляла собой множитель $V_s^{0.64}$ ($V_s = v_s/v_0$ — отношение скорости элемента струи на поверхности к средней скорости струи). Для первых трех длин волн подобной общей зависимости получить не удалось. Вместе с тем уже в работе Бора¹⁵ была рассмотрена задача о колебании струи с неоднородным профилем скорости и предложено выражение для поправочного коэффициента

$$K \equiv \left[4 \int_0^1 V(y,Z) y^3 dy \right]^2, \quad (2)$$

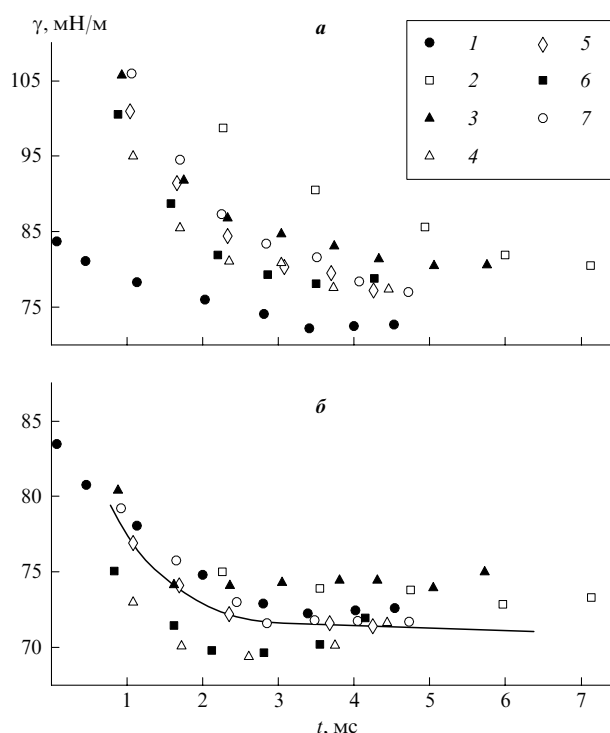
где

$$V(y,Z) = \frac{v_s}{v_0}, \quad y = \frac{r}{a}, \quad Z = \frac{\mu z}{\rho v_0 a^2}.$$

Здесь v_s — аксиальная скорость элемента струи; $v_0 = G/\pi a^2$ — средняя скорость струи; r — радиальная координата; z — аксиальная координата, отсчитываемая от отверстия, из которого вытекает струя.

Расчет коэффициента K выполнен в работе²⁶. Теоретический профиль скорости $V(y,Z)$ описывается с помощью функций Бесселя.¹⁴ При расчетах по формуле (1) использовался начальный профиль скорости $V(y,0)$, экспериментально полученный для трубки круглого сечения.²⁴ В последнее время в литературе появились данные по профилю скорости в струе жидкости, вытекающей из капиллярного отверстия. Сопоставление результатов расчетов коэффициента K с использованием профиля скорости Бора¹⁴ и экспериментального профиля, полученного методом лазерной анемометрии,²⁷ показало их согласованность. Таблица расчетных коэффициентов K приведена в статье²⁶. Значения K тем ближе к 1, чем больше расстояние z от отверстия.

Специальные эксперименты²⁸ по определению динамического поверхностного натяжения с использованием эллиптических капилляров различных длин и радиусов и при разных скоростях струи показали, что введение поправочного коэффициента значительно сокращает разброс опытных



Точка	Длина капилляра, см	Радиус капилляра, см		v_0 , см/с
		$r_{\min}$	$r_{\max}$	
2	0.702	0.0211	0.0342	242.05
3	0.489	0.0297	0.0322	462.69
4	0.415	0.0160	0.0280	441.36
5	0.415	0.0160	0.0280	400.14
6	0.415	0.0160	0.0280	412
7	0.415	0.0160	0.0280	371

Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения воды от времени при 25°C без (а) и с учетом поправки на профиль скорости в струе (б). 1 — данные²⁹; 2–7 — данные²⁸

данных, полученных в отличающихся гидродинамических условиях проведения эксперимента. При этом появляется согласие с величинами динамического поверхностного натяжения, полученными другим методом — методом падающего мениска (рис. 1).²⁹ Применение коэффициента K к данным работы³⁰ по измерению динамического поверхностного натяжения четыреххлористого углерода позволило показать, что у простой жидкости динамическое поверхностное натяжение совпадает со статическим, в то время как у воды и водных растворов они существенно различаются.

Если опыт по определению динамического поверхностного натяжения методом осциллирующей струи проводится не с чистой жидкостью, а с раствором ПАВ, то появляется еще один вид поправки.

Адсорбция ПАВ на границе жидкость–газ может привести к появлению заметной поверхностной упругости, оказывающей влияние на характер течения и колебания струи жидкости, что не учитывается формулой Бора (1). В этом случае отличие истинного значения поверхностного натяжения γ' от значения, рассчитанного по уравнению (1), определяется выражением (см.³¹)

$$\frac{\gamma' - \gamma}{\gamma'} = -\frac{2E(\pi g a v_0 \mu / \lambda - E)}{g[E^2 + (\pi g a v_0 \mu / \lambda - E)^2]}, \quad (3)$$

где $E = -(\Gamma d\gamma/d\Gamma)$ — модуль поверхностной упругости, Γ — величина адсорбции, $g \equiv (\pi a^2 v_0 \rho / \lambda \mu)^{1/2}$, μ — вязкость.

По мере возрастания E (а следовательно, возрастания Γ и уменьшения γ), поправка изменяется от нуля до $-1/g$, затем она снова приближается к нулю и при $E = g k a v_0 \mu / 2$ меняет знак, возрастая в последующем до значения $1/g$ при $E \rightarrow \infty$. Как показали расчеты,³¹ введение поправки к экспериментальным данным для водного раствора гептилового спирта приводит к согласию опытных результатов по определению поверхностного натяжения методами осциллирующей струи и адсорбционного скачка потенциала (последний не требует учета гидродинамики струи жидкости).

Каждое значение динамического поверхностного натяжения должно быть сопоставлено с соответствующим ему возрастом поверхности, точное определение которого представляет самостоятельную проблему.

Возраст элемента свежей поверхности, которая образуется при вытекании струи из отверстия, определяется из соотношения

$$t = \frac{z}{v_s(z)}, \quad (4)$$

где z — расстояние до отверстия, $v_s(z)$ — скорость элемента поверхности струи.

Величину $v_s(z)$ с учетом профиля скорости в струе можно найти, используя таблицы из работ Хансена.^{24,32} Погрешность определения поверхностного натяжения по формуле (1) и возраста поверхности по формуле (4) меняется с расстоянием от отверстия. Вблизи отверстия обычно $\gamma \approx \pm 2.5\%$, $t \approx \pm 1\%$, вдали от отверстия $\gamma \approx \pm 1.5\%$ и $t \approx \pm 0.1\%$.²⁶

Рассмотрим некоторые особенности релаксации поверхностного натяжения. Величина и характер изменения динамического поверхностного натяжения зависят от возраста поверхности, состава раствора, температуры. В различных временных интервалах скорости их изменения могут возрастать или уменьшаться. Последнее свидетельствует о появлении адсорбционного барьера.

При малом возрасте поверхности проявляются такие явления, как температурная и концентрационная инверсия. Существенное влияние на релаксацию поверхностных свойств оказывает присутствие в растворах ПАВ неорганических солей.

2. Температурная инверсия динамического поверхностного натяжения

При малом возрасте (1–3 мс) поверхностей воды^{29,33} и бинарных растворов^{34,35} поверхностное натяжение возрастает с повышением температуры (рис. 2–4), а при доста-

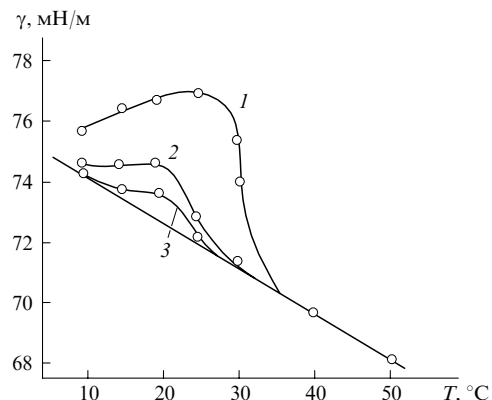


Рис. 2. Зависимость динамического поверхностного натяжения воды от температуры.

t , мс: 1 — 1.4; 2 — 2.2; 3 — 3.0; прямая линия соответствует равновесному натяжению

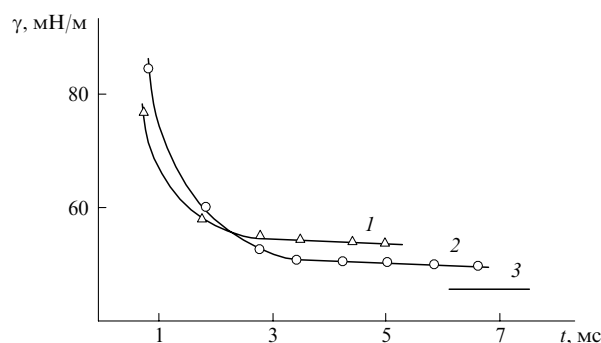


Рис. 3. Динамическое поверхностное натяжение в системе вода–монобутилнафталенсульфонат натрия.

$c = 2.8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; T , °C: 1 — 15; 2 — 25; 3 — $\gamma = \gamma_\infty$

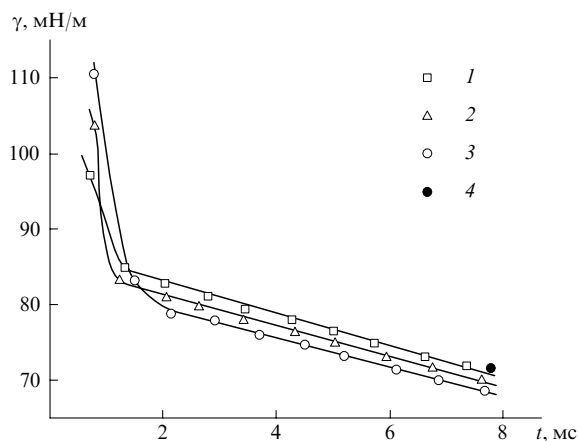


Рис. 4. Динамическое поверхностное натяжение в системе вода–бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ).³⁵

$c = 5.6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; T , °C: 1 — 15, 2 — 20, 3 — 25; 4 — данные работы³⁶

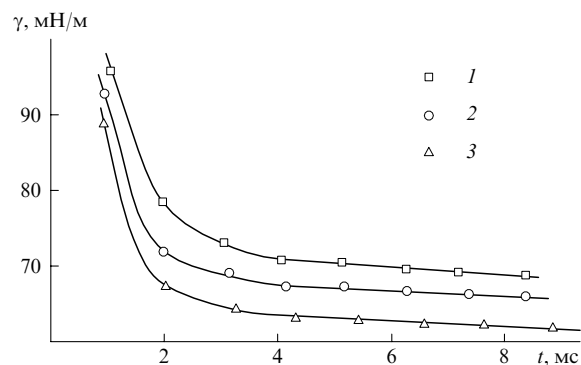


Рис. 5. Динамическое поверхностное натяжение в системе вода–хлорид калия–ЦТАБ.³⁵
 $c_{\text{KCl}} = 5.6 \cdot 10^{-4}$, $c_{\text{ЦТАБ}} = 0.56$ моль/дм³; T , °C: 1—15, 2—20, 3—25

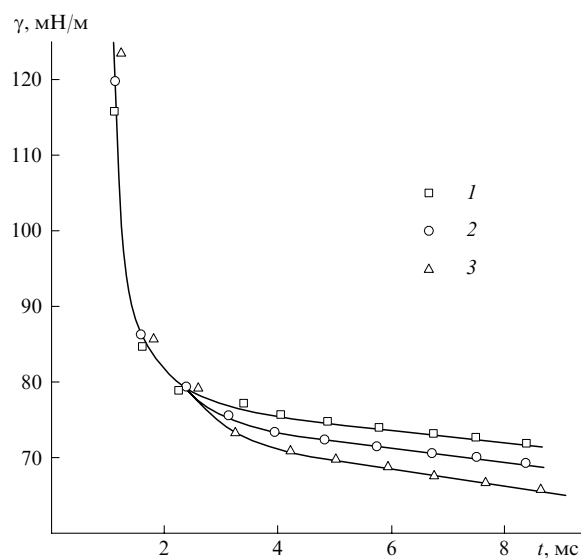


Рис. 6. Динамическое поверхностное натяжение в системе вода–йодид калия–ЦТАБ.³⁵
 $c_{\text{KI}} = 0.56$, $c_{\text{ЦТАБ}} = 1.4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; T , °C: 1—15, 2—20, 3—25

точно большому возрасту поверхности, наоборот, падает, т.е. имеет место инверсия температурной зависимости поверхностного натяжения. В то же время в тройных системах вода–ПАВ–соль инверсия не всегда наблюдается (рис. 5, 6). Если для сравнения обратиться к равновесным данным, то можно констатировать, что явление инверсии температурной зависимости поверхностного натяжения встречается, причем довольно редко, лишь у растворов и объясняется различными температурными зависимостями адсорбции (которая влияет на поверхностное натяжение) и собственно поверхностного натяжения. Что касается чистых жидкостей, то для них термодинамика устанавливает лишь один вид зависимости — уменьшение поверхностного натяжения с ростом температуры. Это видно из соотношения

$$\frac{d\gamma}{dT} = \tau \rho_s (s_\alpha - s_s), \quad (5)$$

где γ — толщина, ρ_s — молярная плотность, s_α — молярная энтропия объемной фазы, s_s — молярная энтропия поверхностного слоя.³⁷ В равновесных условиях энтропия в поверхностном слое выше, чем в объеме, поэтому $d\gamma/dT > 0$.

Если принять, что для слабо неравновесной поверхности, которую мы имеем в наших измерениях, справедливость

термодинамического соотношения (5) хотя бы качественно выполняется, то положительное значение $d\gamma/dT$ означает, что молярная энтропия поверхностного слоя меньше соответствующей величины для объемной фазы. Однако известно,³⁸ что в неравновесных условиях зависимость γ от T не является единственной причиной отличия s_s от s_α .

Температурная инверсия наблюдается при малом росте поверхности, когда значение адсорбции еще далеко от равновесного, а динамическое поверхностное натяжение раствора ПАВ близко к динамическому поверхностному натяжению воды и во многом определяется характером релаксации поверхностной структуры воды.

Специальные эксперименты со струей воды показали,³⁹ что при прогреве струи до 40–50°C поверхностное натяжение после 3 мс сохраняет равновесное значение. Температура 40°C для воды известна как характерная температура Менделеева, при которой происходит размытие ажурной структуры воды, уменьшается энергия активации электропроводности, возрастает степень диссоциации. Указанные процессы, по-видимому, и приводят к значительному увеличению скорости установления равновесной структуры поверхности при повышении температуры. При $T_1 > T_2$

$$\left| \frac{d\gamma}{dt} \right|_{T_1} > \left| \frac{d\gamma}{dt} \right|_{T_2}.$$

3. Концентрационная инверсия динамического поверхностного натяжения

На рис. 7 представлена зависимость динамического поверхностного натяжения от времени для воды и водных растворов бромида цетилтриметиламмония при 25°C. При $t < 1.5$ мс скорость уменьшения поверхностного натяжения велика и практически не зависит от концентрации ПАВ. При $t \approx 2$ мс процесс замедляется и кривые разных концентраций расходятся, но затем они вновь пересекаются. В результате в области времен 1.5–6 мс динамическое поверхностное натяжение раствора ПАВ оказывается выше, чем у воды, причем этот эффект усиливается с увеличением концентрации. В равновесных условиях поверхностное натяжение раствора ПАВ уменьшается с повышением концентрации.

Таким образом, в динамических условиях наблюдается инверсия концентрационной зависимости поверхностного натяжения. Подобное anomальное превышение поверхностного натяжения раствора ПАВ над величиной поверхностного натяжения растворителя в начальный период адсорбции

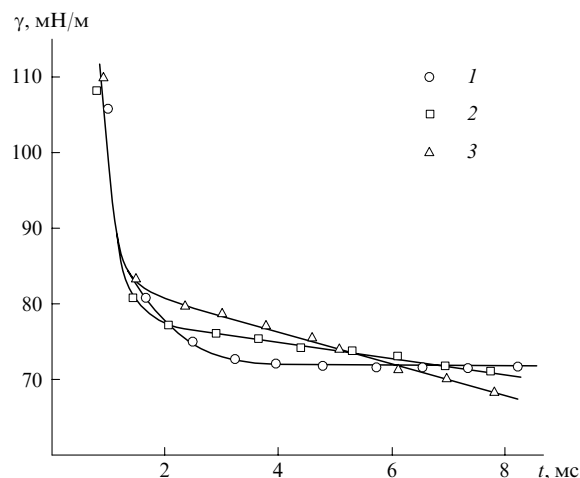


Рис. 7. Динамическое поверхностное натяжение в системе вода–ЦТАБ при 25°C.³⁵
 $c \cdot 10^4$ моль/дм³: 1—0, 2—2.8, 3—5.6

наблюдали Томас и Холл.³⁶ Они высказали предположение, что это явление можно связать с процессом ориентации молекул ПАВ при адсорбции. В самом деле, при большой концентрации на поверхности молекулы ПАВ «мешают» друг другу ориентироваться, и чем выше концентрация, тем медленнее идет молекулярная ориентация на поверхности, наблюдается соответствующее ей падение поверхностного натяжения (ниже мы приведем уравнения, описывающие данный процесс). Поэтому временно, пока структура поверхностного слоя не приблизится к равновесной, поверхностное натяжение при большой концентрации молекул в растворе оказывается выше, чем при малой концентрации.

4. Влияние солей на изменение поверхностного натяжения растворов ПАВ

В системах вода – ПАВ – соль при старении свежесформированной поверхности одновременно протекают адсорбция ПАВ,

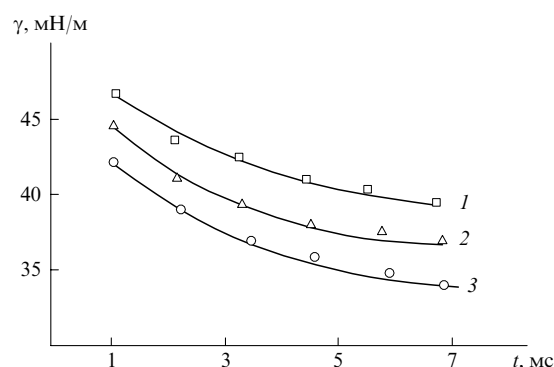


Рис. 8. Влияние соли на динамическое поверхностное натяжение водного раствора додецилсульфата натрия $c = 0.03$ моль/дм³ при 52°C.²²

1 — без электролита; 2 — 0.03 моль/дм³ NaCl; 3 — 0.03 моль/дм³ MgCl₂

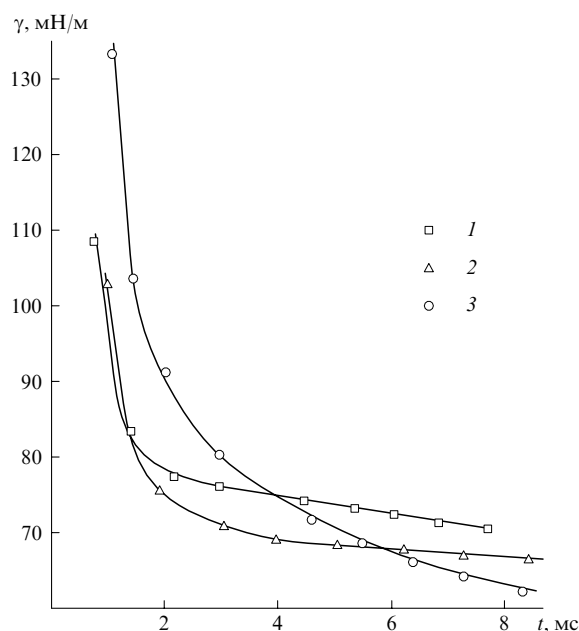


Рис. 9. Влияние KCl и KI на динамическое поверхностное натяжение водного раствора ЦТАБ при 25°C.³⁵

1 — H₂O–ЦТАБ; 2 — H₂O–KCl–ЦТАБ; 3 — H₂O–KI–ЦТАБ; c , моль/дм³: ЦТАБ — $2.8 \cdot 10^{-4}$, KCl — 0.56, KI — 0.56

десорбция соли, релаксация свойств растворителя (воды). Совокупное влияние этих процессов приводит к усложнению релаксации поверхностных свойств растворов.

Эксперименты с водно-солевыми растворами ПАВ (см., например,^{22, 35}) показывают, что при добавлении соли скорость уменьшения поверхностного натяжения возрастает (рис. 8).

Ускорение адсорбции ПАВ по мере десорбции соли объясняется высаливающим действием соли, тем большим, чем выше ее концентрация. Это явление ярко выражено в случае, когда в состав соли входит структуроразрушающий ион. На рис. 9 представлены данные работы³⁵, из которых видно, что добавка соли KI, содержащей сильно структурирующий ион иода, приводит к увеличению скорости уменьшения поверхностного натяжения раствора ЦТАБ по сравнению с добавкой KCl.

III. Экспериментальное исследование неравновесного поверхностного электрического потенциала

Измерение поверхностного электрического потенциала представляет собой независимый метод изучения неравновесных свойств поверхности растворов. Теория метода осциллирующей струи основана на рассмотрении характера течения и колебаний струи, вытекающей из эллиптического отверстия, и не свободна от ряда допущений. В отличие от поверхностного натяжения поверхностный электрический потенциал определяется непосредственно в эксперименте, а не вычисляется из уравнений гидродинамики, что создает определенные преимущества при исследовании кинетики адсорбции ПАВ. Поверхностный потенциал χ есть разность электрических потенциалов на границе двух фаз. В частности, для границы раствор – воздух χ равен изменению электрического потенциала при переходе из воздуха в раствор (поверхностный потенциал считается положительным, если электрический потенциал возрастает, и отрицательным, если электрический потенциал убывает при переходе из воздуха в раствор). Являясь гальванопотенциалом, поверхностный потенциал не может быть непосредственно измерен. Можно определить только изменение поверхностного потенциала $\Delta\chi$ (например, его изменение со временем при старении свежей поверхности или при изменении концентрации раствора). Изменение поверхностного потенциала при переходе от эталонного к исследуемому раствору (отличающемуся наличием добавок адсорбирующегося вещества) называют адсорбционным электрическим потенциалом ϕ .

Основными для измерения $\Delta\chi$ или ϕ являются методы вертикальной струи (Томсона – Кенрика), радиоактивного зонда (Фрумкина – Гюйо), вибрирующего конденсатора (Томсона – Цисмана). Для исследования релаксации свежей поверхности наиболее удобно использовать струю жидкости. В этом случае легко рассчитать возраст поверхности (как в методе осциллирующей струи) и определить изменение поверхностного или адсорбционного потенциала во времени.

Обычно измерения адсорбционного потенциала ПАВ проводят для растворов, содержащих добавки электролитов. Измерения, проведенные на струе жидкости в работе⁴⁰, дают возможность проследить изменение поверхностного потенциала со временем для водных растворов, не содержащих добавок электролита. Кроме того, в них автоматически исключается изменение во время опыта потенциалов измерительных электродов на воздухе и в растворе.⁴⁰ Достигается это за счет проведения измерений в реперной точке, расположенной на некотором фиксированном расстоянии (в работе⁴⁰ такое расстояние составило ~ 0.6 см) от отверстия капилляра, из которого вытекает струя. На этом расстоянии поверхностный потенциал уже является равновесным и не меняется далее вдоль струи. Таким образом, из опыта имеем

$$\Delta\chi_t = \chi_t - \chi_0, \quad (6)$$

где χ_t — значение поверхностного потенциала для элемента поверхности с возрастом t [см. формулу (4)]; χ_0 — значение поверхностного потенциала в реперной точке.

Адсорбционный потенциал ϕ , для поверхности возраста t определяется как разность $\Delta\chi_t$ для исследуемого и эталонного растворов. Рассмотрим результаты исследований адсорбционного потенциала ряда веществ.

1. Спирты

Изучение водных растворов ряда нормальных первичных спиртов (от пропилового до децилового) проводилось авторами работ^{41–46}. Временной интервал, за который устанавливается равновесное значение потенциала, определяется концентрацией раствора и длиной углеводородной цепи спирта. По мере увеличения молекулярной массы спирта область концентраций, в которой происходит изменение потенциала в интервале времени 2–20 мс, сдвигается в сторону меньших значений. При увеличении возраста поверхности положительное значение потенциала увеличивается (рис. 10). Потенциал слабо уменьшается с изменением температуры: $d\phi/dT \approx -0.0002$ В/град. Аналогичная зависимость получена для равновесного потенциала в работе⁴⁶.

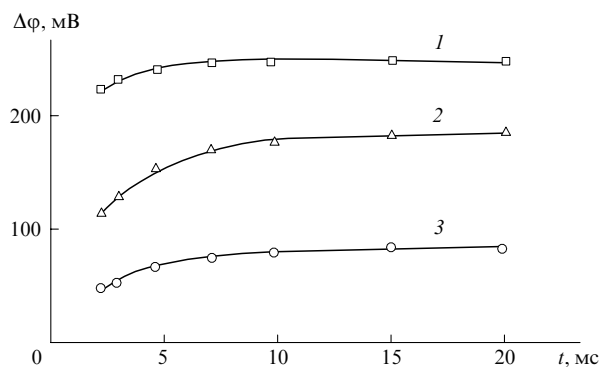


Рис. 10. Адсорбционный скачок потенциала растворов гексилового спирта в 0.01 N HCl при 20°C.⁴⁵
 c , ммоль/дм³: 1 — 10, 2 — 4, 3 — 2

2. Жирные кислоты

Нормальные жирные кислоты являются анионактивными ПАВ. Эти слабые по сравнению с предельными спиртами электролиты имеют меньшую поверхностную активность из-за наличия более полярной карбоксильной группы.

В работе⁴⁷ исследованы водные растворы пентановой, гептановой и октановой кислот. Для более низких гомологов адсорбционное равновесие достигается менее чем за 10^{-3} с и для них пока не удается получить временную зависимость адсорбции. Кислоты же с более длинной углеводородной цепью, начиная с нониловой, очень плохо растворимы в воде, а в доступной области малых концентраций точность измерений оказывается недостаточной для проведения исследований. Эксперимент показывает, что адсорбция пентановой кислоты заканчивается за $2 \cdot 10^{-3}$ с и равновесный адсорбционный потенциал составляет ~ 100 мВ при концентрации $7.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ и ~ 140 мВ при концентрации $1.25 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. В пределах погрешности ± 5 мВ полученные значения ϕ совпадают с равновесными значениями из работы⁴⁸.

Данные для гексановой, гептановой и октановой кислот представлены на рис. 11–13. За время измерений происходит возрастание положительного значения потенциала. Наи-

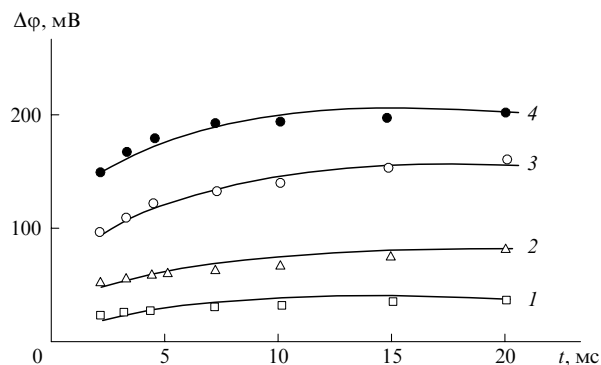


Рис. 11. Электрический адсорбционный потенциал растворов гексановой кислоты.⁴⁷
 $c \cdot 10^3$, моль/дм³: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 4, 4 — 6

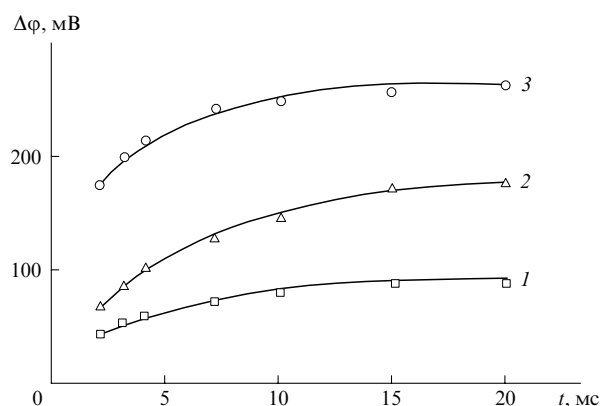


Рис. 12. Электрический адсорбционный потенциал растворов гептановой кислоты.⁴⁷
 $c \cdot 10^3$, моль/дм³: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 4

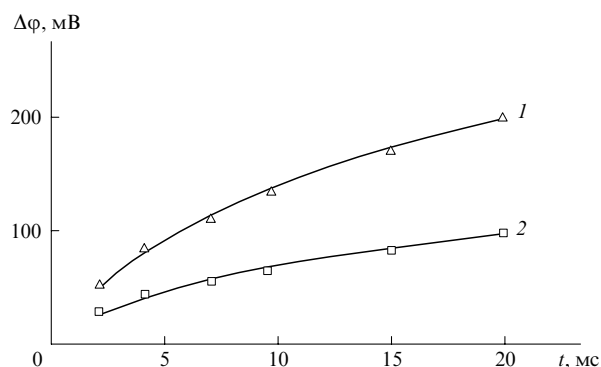


Рис. 13. Электрический адсорбционный потенциал растворов октановой кислоты.⁴⁷
 $c \cdot 10^3$, моль/дм³: 1 — 0.75, 2 — 1.5

более резкое изменение потенциала наблюдается у октановой кислоты. У двух других кислот на начальном участке (до 7 мс) происходит сначала быстрое, а затем медленное изменение потенциала.

3. Катионактивные ПАВ

Результаты измерений, проведенных авторами работ^{41,49}, показывают, что в случае катионактивных ПАВ обычно при возрастании времени от 1–2 мс потенциал изменяется в

сторону более отрицательных значений, что соответствует расположению катионов ближе к воздуху, чем анионов (рис. 14–17). Для данной концентрации скорость процесса уменьшается со временем жизни поверхности и для данного времени возрастает с ростом концентрации. При этом абсолютная величина $\Delta\chi$ увеличивается с возрастом поверхности и повышением концентрации, что соответствует росту адсорбции ПАВ. При достаточно малой концентрации ПАВ, когда адсорбция невелика, наблюдается зависимость поверхностного потенциала от времени такая же, как у воды: величина $\Delta\chi$ смещается в сторону положительных значений (см. рис. 17).

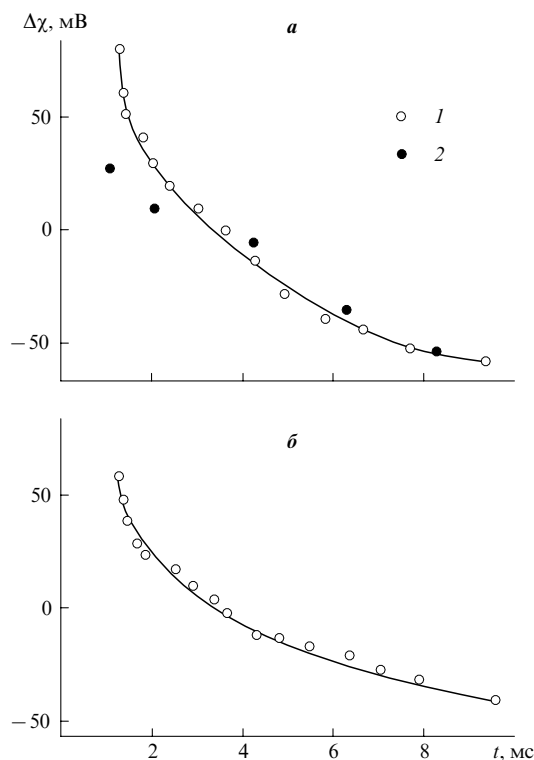


Рис. 14. Изменение поверхностного электрического потенциала со временем в системе вода–ЦТАБ.
а — $c = 5.6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, 1 — данные работы⁴⁹, 2 — данные работы⁴¹; б — $c = 2.8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

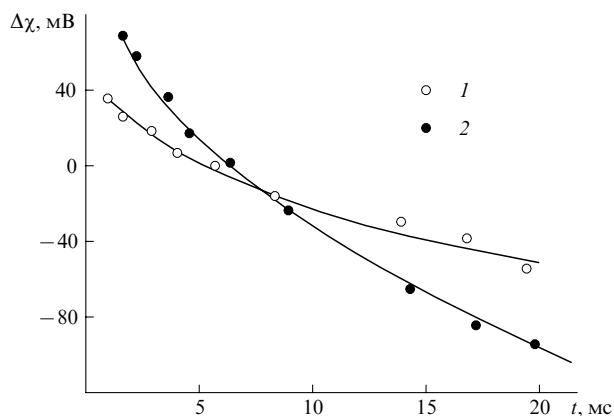


Рис. 15. Изменение поверхностного электрического потенциала со временем в системе вода–хлорид цетилтриметиламмония (ЦТАХ).
 $c \cdot 10^4$ моль/дм³: 1 — 2.8, 2 — 5.6

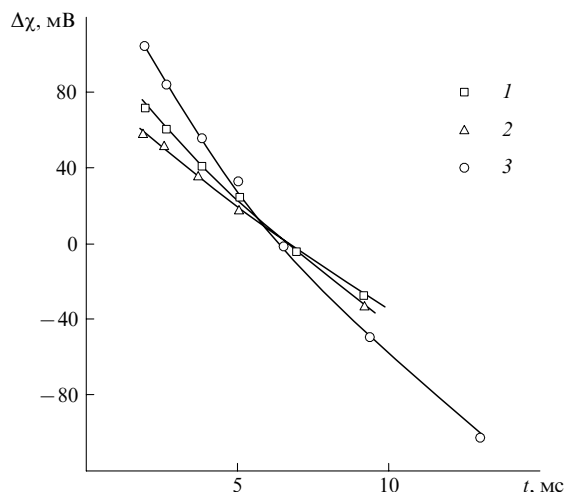


Рис. 16. Изменение поверхностного электрического потенциала бромида гексадецилпиридиния со временем.
 $c \cdot 10^4$ моль/дм³: 1 — 1, 2 — 5, 3 — 10

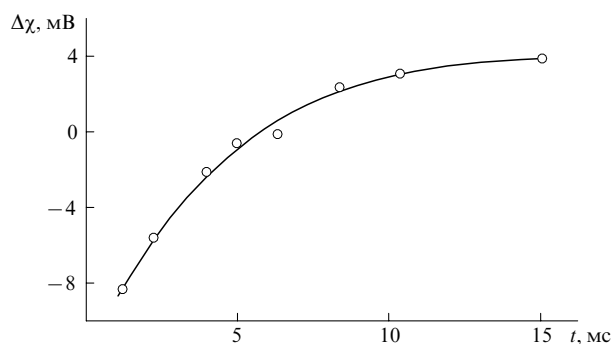


Рис. 17. Изменение поверхностного электрического потенциала раствора хлорида додециламмония.
 $c = 2.6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

4. Катионактивные ПАВ с добавлением неорганических солей

На рис. 18–21 приведены временные зависимости изменения поверхностных электрических потенциалов для водных растворов бромида и хлорида цетилтриметиламмония с добавлением KCl и KI. Сопоставление значений $\Delta\chi$ в растворах ПАВ с добавлением и без добавления соли показывает, что при малом возрасте поверхности (до 6 ÷ 8 мс) изменение потенциала практически не зависит от концентрации соли. Данные же по динамическому поверхностному натяжению свидетельствуют о проявлении высаливающего эффекта при добавлении соли. Очевидно, здесь сказываются разные полярность и соотношения электрических потенциалов двойных слоев ПАВ и неорганической соли, что делает связь адсорбции ПАВ и поверхностного потенциала не столь однозначной, как в бинарной системе ПАВ–вода.

При увеличении возраста поверхности наблюдается смещение потенциала к более положительным значениям. Смещение наиболее ярко выражено для раствора с добавкой KCl, в растворе с KI оно меньше. Эффект тем сильнее, чем выше концентрация соли, концентрация ПАВ влияет значительно меньше. Для объяснения наблюдаемого явления была выдвинута гипотеза мицеллообразования в динамических условиях:⁴⁹ при встрече потока адсорбирующихся ионов ПАВ с потоком десорбирующейся соли в подповерхностном слое концентрация может превысить критическую и начнется

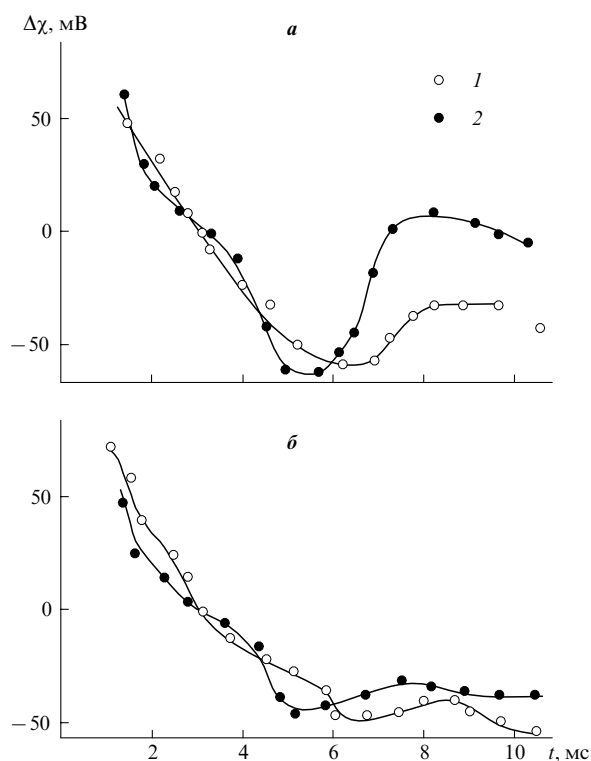


Рис. 18. Изменение поверхностного электрического потенциала со временем в системе вода–хлорид калия–ЦТАБ.⁴⁹
 c , моль/дм³: ЦТАБ — $5.6 \cdot 10^{-4}$ (а), $2.8 \cdot 10^{-4}$ (б); KCl — 0.12 (1); 0.56 (2)

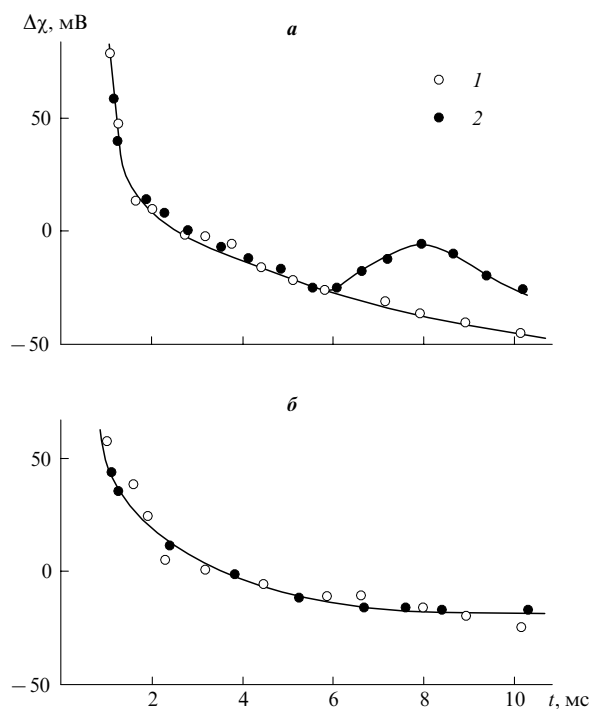


Рис. 19. Изменение поверхностного электрического потенциала со временем в системе вода–йодид калия–ЦТАБ.⁴⁹
 c , моль/дм³: ЦТАБ — $2.8 \cdot 10^{-4}$ (а), $1.4 \cdot 10^{-4}$ (б); KI — 0.12 (1); 0.56 (2)

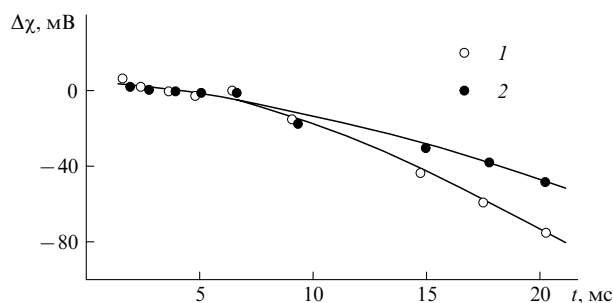


Рис. 20. Изменение поверхностного электрического потенциала со временем в системе вода–хлорид калия–ЦТАХ.⁴⁹
 c , моль/дм³: KCl — 0.12 (1); 0.56 (2); ЦТАХ — $2.8 \cdot 10^{-4}$

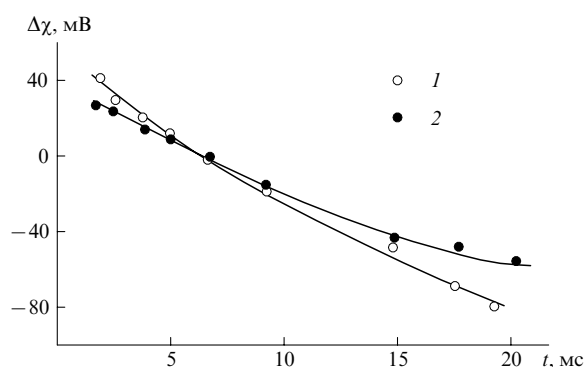


Рис. 21. Изменение поверхностного электрического потенциала со временем в системе вода–хлорид калия–ЦТАХ.⁴⁹
 c , моль/дм³: KCl — 0.12 (1); 0.56 (2); ЦТАХ — $5.6 \cdot 10^{-4}$

мицеллообразование; будучи поверхностно инактивными, мицеллы должны мигрировать в объем раствора, унося часть ПАВ из поверхностного слоя, что и может привести к понижению заряда поверхностного конденсатора и смещению потенциала к более положительным значениям.

К сожалению, данные о неравновесном поверхностном потенциале для других ПАВ в литературе отсутствуют.

IV. Термодинамическая взаимосвязь поверхностного натяжения и поверхностного электрического потенциала в неравновесных условиях

1. Уравнение адсорбции для неравновесной поверхности

В рамках термодинамики необратимых процессов в работах^{38, 50, 51} был исследован наиболее общий и часто встречающийся на практике случай адсорбции и одновременной поляризации свежей поверхности раствора вследствие ориентации полярных молекул и образования двойного слоя. Если последний формируется естественным образом в ходе адсорбции ионов и не требует для своего описания дополнительных переменных, то процесс ориентации полярных молекул вносит свою специфику и определенные сложности в термодинамику поверхностных явлений.

Как показал Санфельд,⁵⁰ для описания ориентации диполей достаточно шести переменных, например, средних составляющих дипольного момента (m_x) и его квадрата (m_x^2) или модуля ($|m_x|$) ($x = x, y, z$). В многослойной модели Дефья многокомпонентная двухфазная система жидкость–газ с плоским поверхностным слоем разбивается на элементар-

ные слои (причем в пределах каждого слоя электрохимические (химические) потенциалы полагаются постоянными), обобщенное адсорбционное уравнение для неравновесной поверхности имеет вид^{50, 51}

$$d\gamma = -\bar{s}dT - \sum_i \Gamma_i d\tilde{\mu}_i^\alpha - \sum_{i,k} \frac{N_i^k}{A} d(\tilde{\mu}_i^k - \tilde{\mu}_i^\alpha) - \frac{1}{A} \sum_{i,k,x} (A_{ix}^k d\langle m_{ix}^k \rangle + B_{ix}^k d\langle m_{ix}^{k2} \rangle), \quad (7)$$

где $\bar{s}$ — избыток энтропии на единицу поверхности, T — температура, A — площадь поверхности, Γ_i и $\tilde{\mu}_i$ — адсорбция и электрохимический потенциал частиц сорта i , N_i^k — число частиц сорта i в подслое k поверхностного слоя, $\langle m_{ix}^k \rangle$ и A_{ix}^k — средняя составляющая дипольного момента молекул сорта i в направлении x ($x = x, y, z$) и соответствующее сродство; $\langle m_{ix}^2 \rangle$ и B_{ix}^k — средняя квадратичная составляющая дипольного момента молекул сорта i и соответствующее сродство. Разность $\tilde{\mu}_i^k - \tilde{\mu}_i^\alpha$ играет роль адсорбционного сродства для k -го элементарного слоя в межфазной области. Индекс α относится к объемной фазе α (жидкому раствору). Две последние суммы в правой части уравнения (7) обусловлены существованием неравновесных процессов. При равновесии они исчезают, и (7) переходит в уравнение адсорбции Гиббса. Уравнение (7) может использоваться, с одной стороны, как релаксационное уравнение для свежей поверхности и, с другой, как уравнение, описывающее зависимость поверхностного натяжения от параметров состояния, в частности, от концентрации ПАВ.

2. Релаксационное уравнение свежей поверхности

Применительно к процессу релаксации поверхности при заданном составе и состоянии объемной фазы α уравнение (7) заметно упрощается. Исчезают первые два члена в правой части, поскольку температура и химические потенциалы фазы α фиксированы. В едином процессе релаксации величины $\langle m_{ix}^k \rangle^2$ можно считать пропорциональными m_{ix}^k (фактически имеется лишь одна составляющая $\langle m_{ix}^k \rangle$ в направлении нормали z к поверхности, так как и $\langle m_{ix}^k \rangle$, и $\langle m_{iy}^k \rangle$ равны нулю по условиям симметрии).⁵⁰ Учитывая также, что каждое ориентационное сродство пропорционально скорости изменения соответствующей переменной, вытекающее из (7) релаксационное уравнение можно записать в виде⁵²

$$\frac{d\gamma}{dt} = - \sum_{i,k} N_i^k \frac{d(\tilde{\mu}_i^k - \tilde{\mu}_i^\alpha)}{dt} - \sum_{i,k} C_i^k \left(\frac{d\langle m_{iz}^k \rangle}{dt} \right)^2, \quad (8)$$

где t — время, C_i^k — некоторые постоянные.

В правой части релаксационного уравнения (8) имеется два члена: диффузионный и ориентационный. Величина $\langle m_{iz}^k \rangle$ связана с дипольной частью χ_d поверхностного потенциала χ соотношением электростатики

$$\chi_d = 4\pi \sum_{i,k} \langle m_{iz}^k \rangle \frac{N_i^k}{A}. \quad (9)$$

Поскольку ориентация осуществляется главным образом в поверхностном монослое, можно считать $k = 1$. Упрощая задачу, предположим, что ориентируется только один компонент, т.е. $i = 1$. Тогда из уравнения (9) получим

$$\langle m_z \rangle = \frac{\chi_d A}{4\pi N^\sigma}, \quad (10)$$

где N^σ — число молекул в монослое. В этой модели из уравнения (8) имеем

$$A \frac{d\gamma}{dt} = - \sum_{i,k} N_i^k \frac{d(\tilde{\mu}_i^k - \tilde{\mu}_i^\alpha)}{dt} - C \frac{d\langle m_z \rangle}{dt}. \quad (11)$$

Здесь C — равна величине C_1^k в модели монослоя с одним компонентом. Очевидно $C > 0$, так как поверхностное натяжение в процессе ориентации молекул уменьшается. Из уравнения (11) видно, что снижение поверхностного натяжения происходит независимо от знаков $\langle m_z \rangle$ и χ_d .

Уравнение (11) можно использовать для получения соотношения между динамическим поверхностным натяжением и неравновесным поверхностным электрическим потенциалом. Рассмотрим два предельных случая: когда действует только ориентационный или только диффузионный механизм релаксации.

а. Ориентационный механизм релаксации

Предположим сначала, что процесс ориентации происходит намного медленнее диффузии ионов и молекул и практически осуществляется в условиях диффузионного равновесия ($\tilde{\mu}_i^k = \tilde{\mu}_i^\alpha$). Очевидно, постоянство электрохимических потенциалов в поверхностном слое поддерживается изменением числа адсорбированных ионов и молекул в ходе ориентации. Но если рассматривается состояние релаксации, близкое к равновесному (что и наблюдается в эксперименте), когда адсорбционный слой стал уже достаточно плотным, можно принять $N^\sigma = \text{const}$ и $d\chi = d\chi_d \approx d\langle m_z \rangle$. Тогда уравнение (11) с учетом (10) может быть записано так:

$$\frac{d\gamma}{dt} = - \frac{CA}{(4\pi N^\sigma)^2} \left(\frac{d\chi}{dt} \right)^2. \quad (12)$$

Отсюда следует соотношение

$$\frac{d\gamma}{d\chi} = - \frac{CA}{(4\pi N^\sigma)^2} \frac{d\chi}{dt}, \quad (13)$$

которое показывает, что $d\gamma/d\chi \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$, так как $d\chi/dt \rightarrow 0$.

б. Ионно-диффузионный механизм релаксации

Предположим теперь, что диффузия полярных молекул и их ориентация — очень быстрые процессы, а лимитирующей стадией релаксации является образование ионного двойного слоя.

В этом случае из уравнения (11) получаем

$$d\gamma = - \sum_{i,k} \left(\frac{N_i^k}{A} \right) d(\tilde{\mu}_i^k - \tilde{\mu}_i^\alpha), \quad (14)$$

где суммирование по i относится к ионам. Используем стандартные выражения для электрохимических потенциалов

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + q_i \phi, \quad (15)$$

где μ_i — химический потенциал, q_i — заряд иона, ϕ — электрический потенциал в месте нахождения иона. Подставив (15) в (14) и разделив на $d\chi$, получим

$$\frac{d\gamma}{d\chi} = - \sum_{i,k} \frac{N_i^k}{A} \frac{d(\tilde{\mu}_i^k - \tilde{\mu}_i^\alpha)}{d\chi} - \sum_k q^k \frac{d(\phi^k - \phi^2)}{d\chi}, \quad (16)$$

где q^k — заряд элементарного слоя k на единицу поверхности,

$$q^k \equiv \sum_i q_i \frac{N_i^k}{A}.$$

В правой части релаксационного уравнения (16) два члена. Первый описывает влияние адсорбции ионов (в ходе которой формируется поверхностный потенциал χ) на распределение химических потенциалов в двойном слое. Про-

изводная $d\mu_i^k/d\chi$ должна быть особенно велика для массивных поверхностно-активных ионов на стадии формирования адсорбционного монослоя. Если эта стадия опережает процесс образования равновесного диффузионного слоя противоионов, то на конечной стадии релаксации указанная производная будет невелика. Очевидно, что та же производная для противоионов (имеющих обычно небольшую массу) мала, если их концентрация невелика.

Второй член уравнения (16) чисто электростатической природы. Отметим, что он отличен от нуля даже для электронейтрального поверхностного слоя и приводит к снижению поверхностного натяжения независимо от знака поверхностного потенциала. Для последнего элементарного слоя имеем $d(\varphi^k - \varphi^\infty)/d\chi = -1$ (по определению χ); отсюда уже следует, что правая часть уравнения (16) остается конечной величиной при $t \rightarrow \infty$. Это значит, что здесь, в отличие от ориентационной релаксации, в зависимости $(\gamma - \gamma_\infty)$ от $(\chi - \chi_\infty)$ появляется линейный член.

Таким образом, наличие или отсутствие линейного члена в асимптотической зависимости $(\gamma - \gamma_\infty)$ от $(\chi - \chi_\infty)$ помогает разобраться в механизме релаксации. В самом деле, если эксперимент показывает, что эта зависимость не содержит члена с $(\chi - \chi_\infty)$ в первой степени, то поверхностный потенциал образуется вследствие ориентации полярных молекул. Если член в первой степени присутствует, то поверхностный потенциал возникает из-за образования ионного двойного слоя.

3. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения

При рассмотрении концентрационной зависимости поверхностного натяжения (при постоянной температуре) в дополнение к рассмотренным выше эффектам необходимо учитывать второй член правой части адсорбционного уравнения (7). Вновь используя равенство (15), запишем

$$\begin{aligned} \sum_i \Gamma_i d\tilde{\mu}_i^\alpha &= \sum_i \Gamma_i d\mu_i^\alpha + \sum_i \Gamma_i q_i d\varphi^\alpha = \\ &= \sum_i \Gamma_i d\mu_i^\alpha + q d\chi, \\ q &\equiv \sum_i \Gamma_i q_i, \end{aligned} \quad (17)$$

где q — суммарный заряд поверхности. Условие электронейтральности ($q = 0$) обычно принимается для равновесных систем (хотя и они могут быть заряжены), но в динамических процессах оно, конечно, не является обязательным.

В ряде исследований^{52–55} отмечено, что при образовании свежей поверхности может быть локальное нарушение электронейтральности двойного электрического слоя. В работе⁵⁴ показано, что зарядение поверхности жидкости происходит в определенном временном интервале образования поверхности из-за существования изменяющегося вдоль поверхности неравновесного электрического потенциала. Условия образования свежей поверхности оказывают существенное влияние на возникающий поверхностный заряд. Так, при образовании пузырька воздуха в водном растворе NaCl он составляет $4 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-7}$ Кл/см² (см.⁵²), а при образовании капли такого же раствора он равен $\sim 1.5 \cdot 10^{-12}$ Кл/см² (см.⁵⁴). Образование поверхностного заряда наиболее вероятно при малой концентрации электролита, когда двойной электрический слой является достаточно протяженным и легко деформируется. Именно образованием поверхностного заряда удалось объяснить существование эффекта Джонса–Рея — появление минимума на изотерме поверхностного натяжения при малых концентрациях электролита ($\sim 10^{-3}$ моль/дм³).⁵⁶

Зарядение капель растворов электролитов наблюдается не только в случае неорганических электролитов, но и в

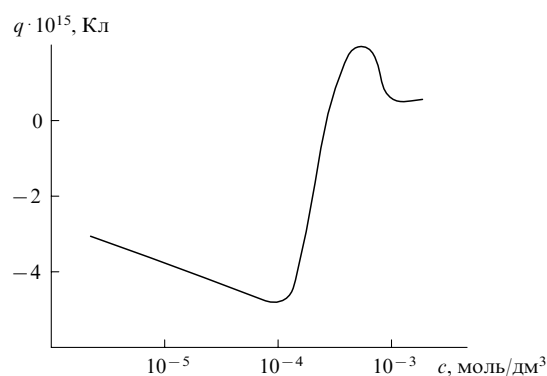


Рис. 22. Зависимость заряда капель от концентрации раствора хлорида цетилпиридиния⁵⁷

случае растворов ПАВ. В качестве примера на рис. 22 представлена зависимость заряда капель водного раствора хлорида цетилпиридиния от концентрации раствора.⁵⁷

Возвращаясь теперь к уравнению (7), запишем его для случая, когда температура в системе постоянна, а процессы ориентации и диффузии протекают значительно быстрее, чем восстановление электронейтральности поверхности.

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i^\alpha - q d\chi. \quad (18)$$

В частности, для разбавленного раствора 1-1-электролита уравнение (8) запишется в простой форме

$$d\gamma = \frac{-2RT\Gamma}{c} dc - q d\chi, \quad (19)$$

где c — концентрация электролита в объемной фазе. Это уравнение может быть использовано, например, для определения зависимости поверхностного натяжения от концентрации, как в работе⁵⁶. Для ПАВ при достаточном возрасте поверхности, когда адсорбция велика, по-видимому, главную роль будет играть первый член в правой части уравнения (19). Второй член может иметь значение при малом возрасте поверхности.

V. Методы исследования механизма адсорбции

Известно, что кинетика адсорбции ПАВ может быть диффузионной (время релаксации в этом случае определяется диффузией ПАВ к поверхности), адсорбционной (имеется энергетический барьер на поверхности) и смешанной (учитывается диффузия и скорость установления равновесия в поверхностном и подповерхностном слоях). Даже для одного вещества в зависимости от его концентрации в растворе, температуры и времени протекания процесса характер кинетики может быть различным,^{4, 58, 59} что следует учитывать при анализе экспериментальных данных. Остановимся на методах исследования механизма адсорбции ПАВ.

1. Экспериментальные расчетные данные по диффузионной теории

Релаксация поверхностных свойств водных растворов ПАВ характеризует кинетику их адсорбции. Зависимость адсорбции от времени можно получить из экспериментальных величин поверхностного натяжения $\gamma(t)$, поверхностного электрического потенциала $\Delta\chi(t)$ или адсорбционного потенциала $\varphi(t)$ с использованием равновесных изотерм поверхностного натяжения $\gamma(c)$, адсорбционного потенциала $\varphi(c)$ и адсорбции $\Gamma(c)$. При этом предполагается одинаковая зависимость динамического поверхностного

натяжения или адсорбционного потенциала от адсорбции в равновесных и неравновесных условиях. Иными словами, предполагается, что ориентация молекул происходит достаточно быстро и процесс контролируется лишь скоростью поступления вещества к поверхности.

Зависимость адсорбции Γ от времени t в случае чисто диффузионной кинетики можно рассчитать по уравнению Уорда–Тордея⁶⁰

$$\Gamma(t) = 2c_0 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} - \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^t \frac{\bar{c}(t')}{(t-t')^{1/2}} dt', \quad (20)$$

где c_0 — объемная концентрация ПАВ, D — коэффициент диффузии, $\bar{c}(t)$ — концентрация ПАВ в части объема раствора, непосредственно прилегающей к поверхностному слою, так называемая подповерхностная концентрация. В связи с трудностями ее экспериментального определения часто величину c находят с помощью какого-либо уравнения изотермы адсорбции. Так, используя линейную изотерму адсорбции

$$\Gamma = \varepsilon c, \quad (21)$$

Сазерленд⁶¹ преобразовал уравнение (21) следующим образом:

$$\Gamma(t) = \varepsilon c_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{Dt}{\varepsilon^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{Dt}}{\varepsilon}\right) \right]. \quad (22)$$

Кинетику адсорбции часто исследуют на струе жидкости. Влияние существующего в струе профиля скорости на адсорбцию было учтено в работе⁶¹, в которой получено следующее выражение для $\Gamma(t)$:

$$\begin{aligned} \Gamma(t) = 2c_0 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} - \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^t \frac{c(t')}{(t-t')^{1/2}} dt' + \\ + \frac{1}{(2\pi D)^{1/2}} \int_0^t \int_0^{t'} \int_0^\infty \frac{y'}{(t'-t'')^{3/2}} \exp\left[-\frac{(y')^2}{4D(t'-t'')}\right] \times \\ \times v_r(y', t') F(y', t'') dy' dt' dt'' \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь v_r — радиальная составляющая скорости, а $y' = a - r$ (a — радиус струи, r — радиальная координата);

$$F(y', t'') = \left(\frac{\partial c}{\partial y'} \right)_{t''}.$$

Первые два члена в уравнении (23) совпадают с правой частью уравнения Уорда–Тордея и, следовательно, учитывают перенос вещества путем молекулярной диффузии. Третий член — малая поправка, учитывающая влияние неоднородного профиля скорости.

Экспериментальные зависимости адсорбции от времени можно сравнить с расчетными по диффузионной теории [уравнения (20)–(22)]. Совпадение экспериментальных и рас-

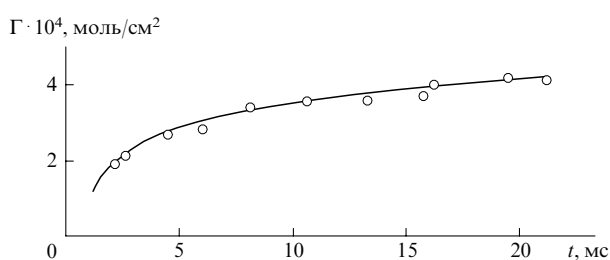


Рис. 23. Временная зависимость адсорбции гептилового спирта.⁴⁵ $c = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³

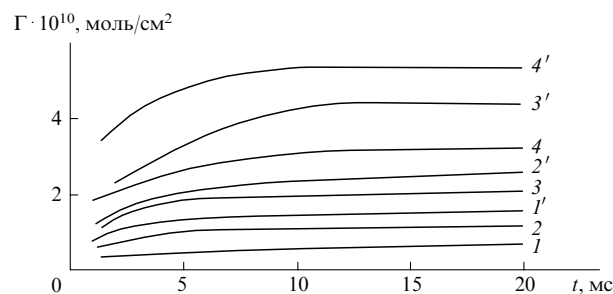


Рис. 24. Временная зависимость адсорбции гексановой кислоты.⁴⁷ $c \cdot 10^3$ моль/дм³: 1, 1' — 1; 2, 2' — 2; 3, 3' — 4; 4, 4' — 6; 1–4 — расчет с использованием экспериментальных результатов определения адсорбционного потенциала, 1'–4' — расчет по уравнению Уорда–Тордея

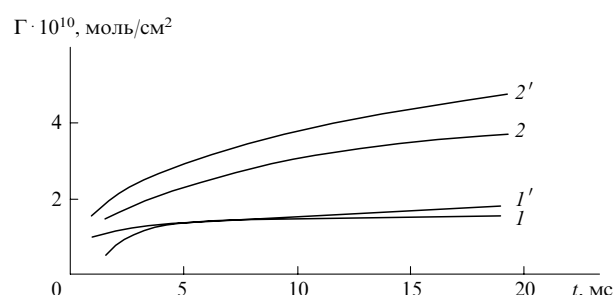


Рис. 25. Температурная зависимость адсорбции гептановой кислоты.⁴⁷ $c \cdot 10^3$ моль/дм³: 1, 1' — 1; 2, 2' — 2; 1–2 — расчет с использованием экспериментальных результатов определения адсорбционного потенциала, 1'–2' — расчет по уравнению Уорда–Тордея

четных значений $\Gamma(t)$ означает, что кинетика адсорбции является диффузионной. Такое совпадение наблюдается, например, для водных растворов спиртов со средней длиной углеводородной цепи.⁴⁴ В качестве примера на рис. 23 представлены данные для водного раствора гептилового спирта. Кривая рассчитана по уравнению Уорда–Тордея. Точками показаны значения $\Gamma(t)$, полученные из измерений адсорбционного потенциала.⁴⁵ Результаты эксперимента и расчета по диффузионной теории совпадают.

В ряде случаев одной из главных причин замедления адсорбции, по-видимому, является ассоциация растворенного вещества. Измерения адсорбционного потенциала растворов жирных кислот указывают именно на это.⁴⁷ Главное отличие кислот от спиртов — присутствие полярной карбоксильной группы — $\text{C}(\text{O})\text{OH}$, с помощью которой достигается сбалансированность между гидроксильной и гидрофобной частями молекулы кислоты. Поэтому нормальные жирные кислоты имеют возможность формировать ассоциаты, чего не наблюдается для соответствующих спиртов. За счет той же карбоксильной группы жирные кислоты способны образовывать достаточно прочные водородные связи по сравнению со спиртами. Экспериментальные данные (рис. 24, 25) показывают, что при возрастании концентрации раствора и уменьшении длины углеводородной цепи происходит замедление скорости адсорбции по сравнению с диффузионной кинетикой. В области перехода от углеводородной цепи C_6 к C_7 барьер адсорбции уменьшается. При увеличении концентрации он увеличивается. Эти результаты дают основание предположить, что адсорбция замедляется вследствие образования ассоциатов жирных кислот.

Вместо величины $\Gamma(t)$ при чисто диффузионном механизме адсорбции можно рассчитать поверхностное натяже-

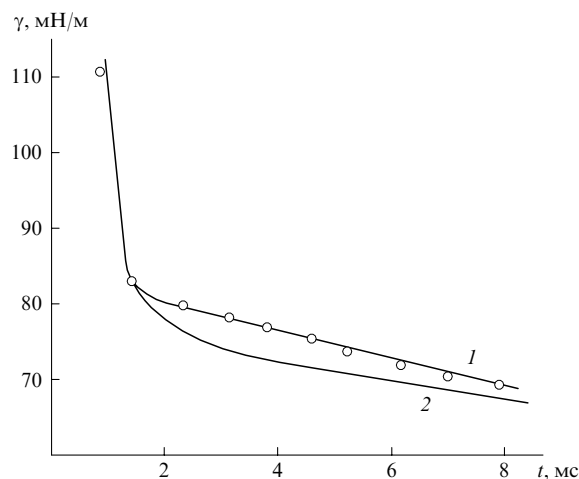


Рис. 26. Экспериментальная (1) и расчетная (2) временные зависимости поверхностного натяжения в системе вода – ЦТАБ при 25°C и $c = 5.6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (см. ³⁵)

ние и сравнить его с экспериментальным значением. Поверхностное натяжение определяется через поверхностное давление $\pi(t)$

$$\gamma(t) = \gamma_{\text{H}_2\text{O}}(t) - \pi(t) = \gamma_{\text{H}_2\text{O}}(t) - RT\Gamma(t), \quad (24)$$

где $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}(t)$ — экспериментальное значение динамического поверхностного натяжения воды, а $\Gamma(t)$ определяется для чисто диффузионного механизма, например, по формуле (22). Такой способ не требует традиционного предположения о локальном равновесии между поверхностным и подповерхностным слоями, справедливое только при чисто диффузионном механизме адсорбции.

На рис. 26 приведены экспериментальная и расчетная [по формуле (24)] временные зависимости поверхностного натяжения раствора ЦТАБ. При возрасте поверхности до 1.5 мс различий не наблюдается. Кривые заметно расходятся при $t > 1.5$ мс, что, по-видимому, связано с возникновением адсорбционного барьера. В данном случае, он, вероятно, носит электростатический характер, поскольку, как показано в работе ³⁵, при адсорбции ЦТАБ абсолютная величина поверхностного электрического потенциала возрастает и увеличивается взаимное отталкивание адсорбированных и подходящих к поверхности активных катионов. Подобные представления об активационном барьере развивались еще Доссом.⁶²

Еще один метод выявления адсорбционного барьера был рассмотрен Оуэнсом.²² Скорость диффузии в значительной степени зависит от температуры. Отсюда следует, что независимость скорости уменьшения поверхностного натяжения (возрастания адсорбции) от температуры свидетельствует о возникновении адсорбционного барьера. Обратимся к рассмотренному выше примеру раствора ЦТАБ (см. рис. 26), в котором выявлено существование адсорбционного барьера при $t > 1.5$ мс (см. также рис. 4).

При $t > 1.5$ мс скорость уменьшения динамического поверхностного натяжения перестает зависеть от температуры, что, согласно Оуэнсу, свидетельствует о появлении адсорбционного барьера.

Таким образом, мы наблюдаем на примере раствора ЦТАБ хорошее совпадение результатов применения различных методов выявления механизма адсорбции с помощью исследования релаксации поверхностных свойств раствора.

2. Анализ экспериментальной зависимости поверхностного натяжения от поверхностного потенциала

В равновесных условиях вклад в поверхностное натяжение, обусловленный ориентацией диполей, пропорционален квадрату образующегося при этом скачка электрического потенциала.^{63,64} Как мы видели выше, в неравновесных условиях образования ионного двойного слоя появляется член, пропорциональный первой степени $\Delta\chi$.

На рис. 27 представлена зависимость $\gamma(t) - \Delta\chi(t)$ для раствора ЦТАБ двух концентраций. При меньшей концентрации корреляция $\gamma - \Delta\chi$ линейна, при большей — происходит отклонение от линейности. Значит, в первом случае наблюдается диффузионный механизм адсорбции, а во втором возможно появление адсорбционного барьера.

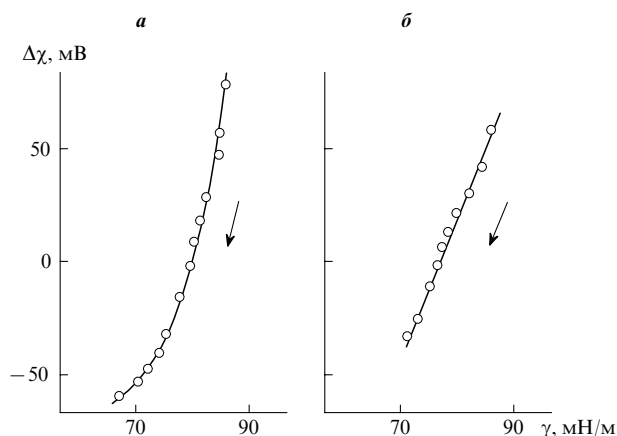


Рис. 27. Зависимость $\gamma - \Delta\chi$ в системе вода – ЦТАБ при $c = 5.6 \cdot 10^{-4}$ (a) и $2.8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (б).⁴⁹

3. Анализ экспериментальной зависимости адсорбции от поверхностного потенциала

В работе ⁶⁵ показано, что адсорбционный потенциал в условиях равновесия линейно возрастает с адсорбцией. Это объясняется сохранением ориентации молекул при увеличении адсорбции. При чисто диффузионном механизме расчет адсорбции по уравнению Уорда – Тордея предполагает существование локального равновесия поверхность – подповерхность. Можно предположить, что при диффузионном механизме адсорбции величина $\Delta\chi$ должна линейно зависеть от Γ ($\Delta\chi$ и Γ сопоставляются при одинаковом времени). Следова-

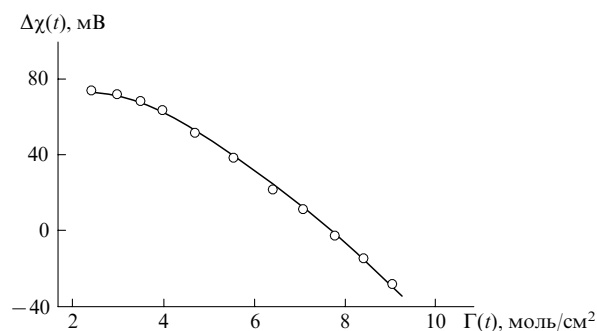


Рис. 28. Расчетно-экспериментальная зависимость $\Delta\chi - \Gamma$ для раствора ЦТАБ при $c = 5.8 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

тельно, если мы рассчитаем Γ по уравнению Уорда – Тордея, а ϕ (или $\Delta\chi$) возьмем из эксперимента, то линейная зависимость $\Delta\chi$ от Γ будет свидетельствовать о диффузионном механизме адсорбции, а отклонение от линейности укажет на существование барьера.

Правильность данных рассуждений подтверждена экспериментами с водными растворами ЦТАБ.³⁵ Для временной области, где другими способами было зафиксировано существование адсорбционного барьера, зависимость $\Delta\chi$ от Γ не была линейной. Аналогичный анализ для водных растворов бромид гексадецилпиридиния и хлоридов додециламмония и цетилтриметиламмония показал, что во всех случаях, кроме хлорида цетилтриметиламмония с концентрацией $5.6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, получена линейная зависимость между $\Delta\chi$ и Γ , свидетельствующая о диффузионном характере адсорбции. В последнем случае, очевидно, возникает адсорбционный барьер в области малых времен (рис. 28).

* * *

Таким образом, исследование таких свойств свежей поверхности, как динамическое поверхностное натяжение и поверхностный электрический потенциал, дает возможность составить представление о формировании структуры поверхности растворов ПАВ.

Термодинамическое описание релаксации поверхностного слоя позволяет получить важные в практическом отношении выводы о механизме адсорбции.

Литература

1. F.T.Davis, E.K.Rideal. *Interfacial Phenomena*. Academic Press, New York, 1963
2. M.Van den Tempel, E.H.Lucassen-Reynders. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **18**, 281 (1983)
3. R.Miller, S.S.Dukhin, A.Kretzschmar. *Colloid Polym. Sci.*, **263**, 420 (1985)
4. В.Б.Файнерман. *Успехи химии*, **54**, 1613 (1985)
5. R.P.Borwankar, D.T.Wasan. *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 1323 (1988)
6. A.Dupre. *Theorie mecanique de la chaleur*. Cauthieir-Villa lars, Paris, 1869
7. Lord Rayleigh. *Proc. R. Soc. London*, **29**, 71 (1879)
8. R.E.Defay, G.Petre. *Surf. Colloid Sci.*, **3**, 27 (1970)
9. А.А.Абрамзон. *Поверхностно-активные вещества*. Химия, Ленинград, 1981
10. А.Адамсон. *Физическая химия поверхностей*. Мир, Москва, 1979
11. R.Miller. *Tenside*, **16**, 312 (1979)
12. P.R.Garett, D.R.Ward. *J. Colloid Interface Sci.*, **132**, 475 (1990)
13. Б.А.Носков, Н.Н.Кочурова. В кн. *Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений*. Вып. 7. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1985. С.178
14. N.Bohr. *Philos Trans. R. Soc. London, A*, **209**, 281 (1909)
15. N.Bohr. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **84**, 395 (1910)
16. K.L.Sutherland. *Aust. J. Chem.*, **7**, 319 (1954)
17. E.K.Rideal, K.L.Sutherland. *Trans. Faraday Soc.*, **18**, 1109 (1952)
18. C.C.Addison. *Philos. Mag.*, **36**, 73 (1945)
19. H.Stocker. *Z. Phys. Chem.*, **94**, 149 (1920)
20. R.Defay, C.Petre. *J. Colloid Interface Sci.*, **17**, 565 (1962)
21. D.Netzel, G.Hogh, T.Marz. *J. Colloid Sci.*, **19**, 774 (1964)
22. D.Owens. *J. Colloid Sci.*, **29**, 496 (1926)
23. R.Defay, J.Hommelen. *J. Colloid Sci.*, **13**, 553 (1958)
24. R.S.Hansen, M.E.Purchase, T.C.Wallace, R.W.Woody. *J. Phys. Chem.*, **62**, 210 (1958)
25. W.Thomas, L.Potter. In *Proceedings of the Third International Congress on Surface Activity*. Gordon and Breach, New York, 1960
26. Н.Н.Кочурова, Б.А.Носков, А.И.Русанов. *Коллоид. журн.*, **36**, 559 (1974)
27. F.T.Daviss, R.W.Makepeace. *AIChE J.*, **24**, 524 (1978)
28. Н.Н.Кочурова, Ю.А.Шевченков, А.И.Русанов. *Коллоид. журн.*, **36**, 785 (1974)
29. F.Schmidt, H.Steyer. *Ann. Phys.*, **79**, 442 (1926)
30. А.Е.Vandergrift. *J.Colloid Interface Sci.*, **23**, 43 (1967)
31. Б.А.Носков, Н.Н.Кочурова. *Коллоид. журн.*, **41**, 77 (1979)
32. R.S.Hansen. *J. Phys. Chem.*, **68**, 2021 (1964)
33. N.N.Kochurova, A.I.Rusanov. *J.Colloid Interface Sci.*, **81**, 297 (1981)
34. Н.Н.Кочурова. В кн. *Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений*. Вып. 5. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1979. С.204
35. В.И.Рахимов, Н.Н.Кочурова, А.И.Русанов. *Вестник ЛГУ*, **22**, 101 (1983)
36. W.D.Thomas, D.J.Hall. *J. Colloid Interface Sci.*, **51**, 328, 1975
37. А.И.Русанов. *Фазовые равновесия и поверхностные явления*. Химия, Ленинград, 1967
38. Н.Н.Кочурова, А.И.Русанов. В кн. *Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений*. Вып. 8. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1988. С.109
39. Н.Н.Кочурова, А.И.Русанов. *Коллоид. журн.*, **43**, 36 (1981)
40. Н.Н.Кочурова, Б.А.Носков, А.И.Русанов. *Докл. АН СССР*, **227**, 1386 (1976)
41. A.M.Posner, A.E.Alexander. *J. Colloid Sci.*, **8**, 575 (1953)
42. H.L.Jarvis, M.A.Scheiman. *J. Phys. Chem.*, **72**, 74 (1968)
43. Б.А.Носков, Н.Н.Кочурова, А.И.Русанов. *Коллоид. журн.*, **41**, 579 (1979)
44. Б.А.Носков, Н.Н.Кочурова, А.И.Русанов. *Коллоид. журн.*, **41**, 804 (1979)
45. Н.Н.Кочурова, Б.А.Носков. *Докл. АН СССР*, **238**, 1381 (1978)
46. J.E.Randles, D.J.Schiffirin. *J. Electroanal. Chem.*, **10**, 480 (1965)
47. А.Е.Шавров, Н.Н.Кочурова. *Вестник ЛГУ. Сер. 4*, **3**, 101 (1989)
48. А.Н.Фрумкин. В кн. *Сборник работ по чистой и прикладной химии*. (Тр. хим. ин-та им. Л.Я.Карпова. Вып. 3). Научно-техн. отд. ВСНХ СССР, Москва, 1924. С.3
49. В.И.Рахимов, Н.Н.Кочурова. *Исследование зависимости электрического поверхностного потенциала от времени в водных системах*. Редколлегия журн. «Вестник ЛГУ. Физика. Химия», Ленинград, 1983; деп. в ВИНТИ, №6194 (1983)
50. A.Sanfeld. *Introduction to Thermodynamics of Charged and Polar Layers*. London, 1968
51. Н.Н.Кочурова, А.И.Русанов. *Коллоид. журн.*, **46**, 9 (1984)
52. Л.Леб. *Статическая электризация*. Госэнергоиздат, Москва; Ленинград, 1963
53. Т.Л.Натансон. *Докл. АН СССР*, **73**, 975 (1950)
54. С.В.Лопатенко, С.М.Контунш. *Изв. АН СССР. Энергетика и транспорт*, 151 (1984)
55. С.С.Духин, Дж.Ликлема. *Коллоид. журн.*, **51**, 244 (1989)
56. Н.Н.Кочурова, Н.О.Мырзахметова, А.И.Русанов. *Докл. АН СССР*, **316**, 1425 (1991)
57. С.В.Лопатенко. *Коллоид. журн.*, **49**, 162 (1987)
58. E.Rillaerts, P.Joos. *J. Phys. Chem.*, **86**, 3471 (1982)
59. Н.М.Задымова, Н.Н.Цикурина, З.Н.Маркина. *Вестник МГУ. Сер. 2, Химия*, **23**, 243 (1982)
60. A.F.H.Ward, L.Tordai. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **71**, 572 (1952)
61. K.L.Sutherland. *J. Sci. Ind. Res., Sect. A, Gen.*, **5**, 683 (1952)
62. K.S.C.Doss. *Kolloid Zh.*, **84**, 138 (1938)
63. Я.И.Френкель. *Кинетическая теория жидкостей*. Изд-во АН СССР, Москва, 1945
64. А.И.Русанов, В.Л.Кузьмин. В кн. *Материалы 11 Всесоюзной конференции по поверхностным явлениям в жидкостях*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1978. С.146
65. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий. *Введение в электрохимическую кинетику*. Высшая школа, Москва, 1983

RELAXATION OF SURFACE PROPERTIES OF THE SURFACTANT AQUEOUS SOLUTIONS AND THE MECHANISM OF ABSORPTION

N.N.Kochurova, A.I.Rusanov

St.-Petersburg State University

2, Universitetskii Prosp., 198904 St.-Petersburg, Staryi Petergof, Russian Federation,

Fax +7(812)428-6939

The results of experimental investigation of dynamic surface tension and surface electric potential of surfactant aqueous solutions are presented. The peculiarities of these properties are analysed. The equation for nonequilibrium process of adsorption and methods of definition of the adsorption mechanism are discussed.

Bibliography — 65 references.

Received 21st January 1992