

## АДСОРБЦИЯ И РАЗКЛИНЯВАЩО НАЛЯГАНЕ В ПЕННИ ФИЛМИ, СТАБИЛИЗИРАНИ С НЕЙОНОГЕННО ПАВ ПРИ ВИСОКИ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ЕЛЕКТРОЛИТ

Л. С. Григоров и И. Б. Иванов

ЦЛЕХИТ — БАН

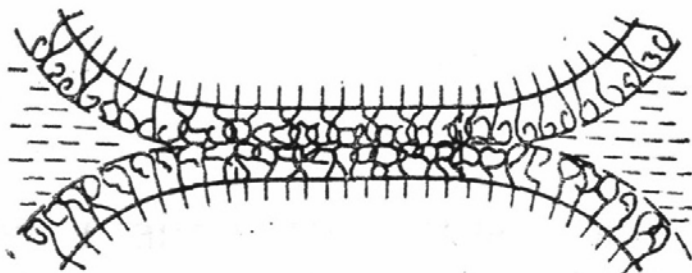
Катедра по физикохимия

Напоследък интензивно се изследва стабилизирането на лиофобни золи с нейногенни повърхностно-активни вещества (НПАВ) и по-специално такива с поликсиетиленова верига [1]. Особен интерес представляват моделните изследвания на микроскопични пенни филми, стабилизирани с такива НПАВ, тъй като те се явяват основен структурен елемент на пените.

В настоящата работа е направен опит да бъде интерпретирано равновесието на черни пенни филми, получени от воден разтвор на лаурилов етер на полиетиленгликола с 18 оксиетиленови звена ( $C_{12}EO_{18}$ ) при високи концентрации на електролит KCl. В такива филми електростатичната компонента на разклиняващото налягане  $\Pi_{el}$  в смисъл на ДЛФО теорията отсъствува поради факта, че няма свободни електрични товари на фазовите повърхности на филма, тъй като е стабилизиран с НПАВ [2]. От друга страна, високите електролитни концентрации потискат дифузните електрични слоеве<sup>1</sup> и не е възможно възникването на положителна компонента на разклиняващото налягане, дължаща се на адсорбцията на електролит във филма, компенсираща отрицателната Ван-дер-Ваалсова компонента на налягане  $\Pi_{vw}$ . Визуално такива филми при високи концентрации на електролит изглеждат черни и някои предварителни измервания показват, че дебелината им е от порядъка или по-малка от 100 Å [6]. Ето защо подобни филми могат да се разглеждат като сдвоени адсорбционни слоеве [1, 7] (вж. фиг. 1), чието взаимодействие е причина за възникването на така наречената стерична компонента на разклиняващото налягане  $\Pi_{st}$  [8]. Изследванията на De-

<sup>1</sup> Те са локално електронеутрални [4, 5].

rijagin и Kussakov [9] показват, че положителната компонента на разклинящото налягане, компенсираща  $\Pi_{yw}$  във филми, стабилизирани с НПАВ при високи концентрации на електролит, има неелектростатична природа.



Фиг. 1

Равновесието в такива филми може да бъде интерпретирано въз основа на условията за механично равновесие на филма с обемната фаза (мениска), от която е получен [10]

$$(1) \quad P_c = \Pi,$$

$$(2) \quad \Delta = 2\sigma' \cos \theta + \Pi l,$$

където  $\Pi$  е разклиняващото налягане,  $P_c$  — капилярното налягане на мениска,  $\Delta$  — напрежението на филма,  $l$  — равновесната термодинамична дебелина,  $\sigma'$  — повърхностното напрежение на мениска, с който филмът се намира в равновесие, и  $\theta$  — контактният ъгъл при дебелина  $l$ . Уравнение (1) изразява нормалното, а (2) — тангенциалното условие за равновесие. Уравнение (2) може да бъде заместено с уравнението на Фрумкин [10]

$$(3) \quad \bar{\Delta} = -\Pi l - \int_l^{\infty} \Pi dl.$$

Уравнения (1) и (3) са основни уравнения, които ще бъдат използвани при моделната интерпретация на равновесието на изследваните филми.

В светлината на развитата представа ще приемем, че  $\Pi = \Pi_{yw} + \Pi_{st}$ , т. е. че в такива филми съществуват само Ван-дер-Ваалсови и стерични взаимодействия. От уравнения (1) и (3) се вижда, че ако се разполага с експериментални данни за контактния ъгъл, излишъка на напрежението и капилярното налягане на мениска, може да бъде получена информация за взаимодействието във филма и равновесната му дебелина. За целта обаче е необходимо да разполагаме с данни за състава на филма.

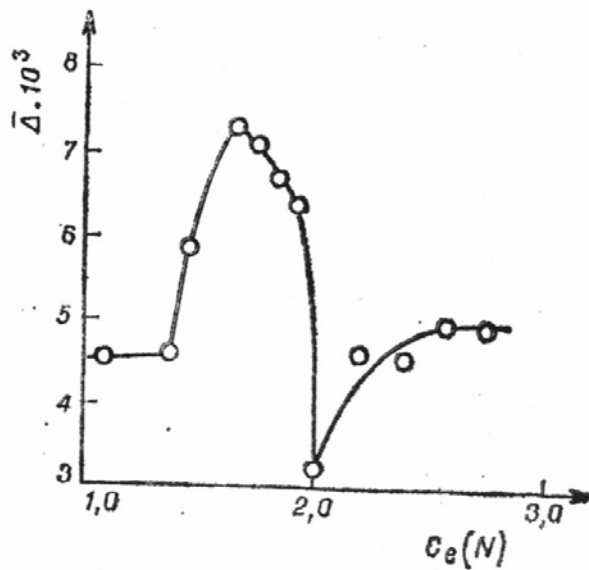
## 1. АДСОРБЦИЯ НА ПАВ И ЕЛЕКТРОЛИТ ВЪВ ФИЛМА

Информация за адсорбцията на ПАВ във филма може да се получи във основа на експерименталните резултати за зависимостта на  $\bar{\Delta}$  от концентрацията на електролит, получени в [8]. Там беше направена качествена оценка на адсорбцията на  $C_{12}EO_{18}$  във филма, като бе допуснато, че адсорбцията на електролит е малка. Полученият резултат за адсорбцията на ПАВ във филма показваше, че относителното изменение на адсорбцията на ПАВ във филма спрямо тази на повърхността на мениска е от порядъка на 0,1%. Тук ще бъде направен опит да бъде отчетена и адсорбцията на електролит във филма.

От уравнението на Гибс — Дюхем за филма [10]

$$(4) \quad d\bar{\Delta} = -ld\Pi + (\Gamma'_s - 2\Gamma_s^l) d\mu_s + (\Gamma'_e - 2\Gamma_e^l) d\mu_n,$$

където  $\Gamma'_i$  ( $i=s, e$ ) е излишъкът на съответните компоненти във филма и  $\Gamma_i^l$  — съответно излишъкът на повърхността на мениска, се вижда, че



Фиг. 2

може да се определи адсорбцията на ПАВ, ако познаваме останалите величини. На фиг. 2 са дадени експерименталните резултати за  $\bar{\Delta}$ , получени в [8]. Излишъците  $\Gamma'_s$  и  $\Gamma'_e$  бяха определени в [11]. Членът  $ld\Pi$  в (4) може лесно да се оцени [8]. Той е с около 5 порядъка по-малък от останалите, поради което ще го пренебрегнем. Тъй като (4) е пълен диференциал, пренебрегвайки члена  $ld\Pi$ , можем да получим за производната уравнението

$$(5) \quad \left(\frac{\partial \bar{\Delta}}{\partial c}\right)_{c_s} = RT\tilde{\Gamma}_s k_s + \tilde{\Gamma}_e \left(\frac{\partial \mu_e}{\partial c_e}\right)_{c_s},$$

където  $\tilde{\Gamma}_s = \Gamma_s^j - 2\Gamma_s^i$ ,  $\tilde{\Gamma}_e = \Gamma_e^j - 2\Gamma_e^i$  и  $k_s = \frac{\partial \ln \gamma_s}{\partial c_e}$ . С  $\mu_s$  и  $\mu_e$  са означени химическите потенциали на ПАВ и електролита в обемната фаза. Подобно на разглежданията в [11] ще допуснем, че химическият потенциал на електролита не зависи от ПАВ (поради ниската концентрация на ПАВ —  $4 \times 10^{-5}$  М) и че коефициентът на активност на ПАВ  $\gamma_s$  зависи само от концентрацията на електролит  $c_e$ . Лявата страна на уравнение (5) може да бъде изчислена от фиг. 2 [8], а в дясната всички величини могат да бъдат взети от [11] с изключение на неизвестната  $\tilde{\Gamma}_s$  и величината  $\tilde{\Gamma}_e$ .

За изчисляването на  $\tilde{\Gamma}_e$  ще излезем от направеното предположение, че филмът представлява сдвоен адсорбционен слой. На фиг. 3 е дадена схема на такъв филм. Симетричните слоеве  $l$  означават хидрофобните части на адсорбционите слоеве, а слой  $m$  представлява смес от оксиетиленови звена и воден разтвор на електролит. На ординатата е нанесена концентрацията  $c_e$ , а на абсцисата — разстоянието от едно произволно начало.

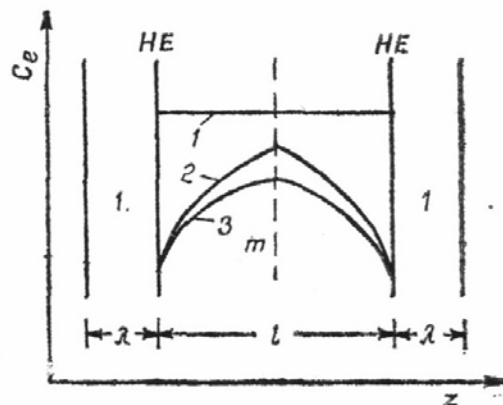
В [11] е показано, че адсорбцията на електролит  $\tilde{\Gamma}_e^i$  в присъствието на ПАВ се състои от две части — адсорбцията на границата въглерод — оксиетиленови звена  $\Gamma_e^{H/E}$  и адсорбцията на границата оксиетиленови звена — голям разтвор  $\Gamma_e^{E/s}$ . При сдвояването на два такива адсорбционни слоя очевидно, че втората граница  $E/s$  ще изчезне. Тогава адсорбцията на електролит във филма ще бъде просто  $2\Gamma_e^{H/E}$  при положение, разбира се, че  $\tilde{\Gamma}_e^{H/E}$  не се променя. Причина за промяната на  $\Gamma_e^{H/E}$  може да бъде фактът, че вследствие на изменения баланс на междумолекулните сили във филма в сравнение с тези в големия обем ще настъпи изменение на средната концентрация на електролит в сравнение с тази в голямата фаза (в случая оксиетиленовият слой на повърхността на големия разтвор). На фиг. 3 това е илюстрирано чрез кривите 2 (разпределението на концентрацията при сдвоен адсорбционен слой) и 3 (реалното разпределение на концентрацията на електролит). Площта, заключена между тези две криви, е в същност мярката за това изменение. То може да бъде оценено въз основа на резултатите на Смилга и Горелкин за свободен воден филм от воден разтвор на електролит [12]. Адсорбцията на електролит в такъв филм е

$$(6) \quad \Gamma_e' = \left( \frac{1}{v} - \frac{1}{v_\infty} \right) l.$$

В цитираната работа е дадена следната връзка между средния молен обем  $v$  на електролита във филма и същия  $v_\infty$  в голямата фаза:

$$(7) \quad v = v_\infty + \left[ \frac{v_\infty}{kT} \left( \frac{\partial F_{0H3}}{\partial x} + \frac{\partial \Delta Fl}{\partial x} \right) \frac{\partial x}{\partial N} \right]_{x=x_\infty},$$

където  $\chi$  е дебаевският параметър,  $k$  — болцмановата константа,  $T$  — абсолютната температура,  $N$  — средният брой на йоните от даден сорт във филма при 1—1 електролит, а  $F_{0H3}$  и  $\Delta F_1$  са зададени с



Фиг. 3

$$F_{0H3} = -\frac{S_k T \chi^2}{8 \pi} [E_1(-2 \chi \delta) - 1/2],$$

$$\Delta F_1 = \frac{S_k T}{8 \pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{1}{2n^3 l^2} - \frac{l^{-2\chi} \ln}{2n^3 l^2} - \frac{\chi l^{-2\chi} \ln}{n^2 l} \right].$$

Тук  $n$  е сумационен индекс,  $S$  — площта на филма.  $E_1(x)$  е интегрална показателна функция, а  $\delta$  — фактор на обрязването [12]. След изчисляването на производните в (7) и заместването им в (6) лесно се намира, че

$$(8) \quad \tilde{\Gamma}'_e = \Gamma'_e - 2\Gamma'_e e = \frac{2\chi_{\infty}^2}{16\pi} \ln(1 - e^{-2\chi_{\infty} l}).$$

Тази формула позволява да бъде извършена оценка за изменението  $\tilde{\Gamma}'_e = \Gamma'_e - 2\Gamma'_e e$ . За концентрация на електролит 1,6 М  $\chi_{\infty} = 4,82 \times 10^7$  се получава  $\tilde{\Gamma}'_e = 4,6 \times 10^{-17}$  mol/cm<sup>2</sup>, което е с около 4 порядъка по-малко от адсорбцията  $\Gamma_e^{E/S}$  (вж. [11]). Присъствието на ПАВ сме отчели посредством диелектричната проникваемост за сместа ОЕ, Н<sub>2</sub>О и КСІ [12]. Този резултат ни дава основание да пренебрегнем изменението на адсорбцията, дължащо се на посочения ефект, и да считаме, че адсорбцията на електролит във филма е равна на удвоената адсорбция  $\Gamma_e^{H/E}$ . При това положение за  $\tilde{\Gamma}'_e$  можем да напишем  $\tilde{\Gamma}'_e = -2\Gamma_e^{E/S}$ .

По този начин всички величини в (5) са определени и, използвайки експерименталните резултати за  $\bar{\Delta}$  (фиг. 2 [8]) и данните от [11] за адсорбцията, можем да определим относителното изменение на адсорбцията на ПАВ въз основа на (5). В табл. 1 получените резултати са демон-

Таблица 1

$c_e$ (M)	$\tilde{\Gamma}_s^l/2\Gamma_s^l \times 10^3$
1,0	0,0
1,3	-8,3
1,4	-5,4
1,6	-3,5
1,7	-7,1
1,8	-1,3
2,0	-0,4

стрирани. От нея се вижда, че максимално изменение на  $\tilde{\Gamma}_s^l/2\Gamma_s^l$  има в областта на най-голямо изсолване [11] и че то не надхвърля 1%.

Този резултат ни дава основание да приемем, че съставът на филма отговаря на състава на сдвоен адсорбиционен слой.

## 2. РАЗКЛИНЯЩО НАЛЯГАНЕ И РАВНОВЕСИЕ

В [12] е изведена обща формула за Ван-дер-Ваалсовата енергия на взаимодействие в трислойни двукомпонентни хомогенни филми. Изчислена е Ван-дер-Ваалсовата енергия за филми, стабилизирани с  $C_{12}EO_{18}$  при различни концентрации на електролит KCl като функция от дебелината на централния слой  $l$  (вж. фиг. 2). По такъв начин  $\Pi_w$  се оказва функция на неизвестния параметър — равновесната дебелина на филма (в случая разбираме дебелината на централния слой  $m$ ). Дефинирането в [8] осмотично разклиняващо налягане като мярка за стеричното взаимодействие, дължащо се на разликата в концентрациите (химическия потенциал) на разтворителя във филма и голямата фаза (вж. фиг. 1), е определено като

$$(9) \quad \Pi_0 = -\frac{kT}{V_w} \left[ \ln \left( 1 - \frac{l_m}{l} \right) + \frac{l_m}{l} + \chi \frac{l_m^2}{l^2} \right],$$

където  $V_w$  е молекулният обем на разтворителя,  $\chi$  — параметърът на смесване,  $l_m$  — минимално възможната дебелина на филма,  $l_m = 2n\Gamma_s^l V_E$  — тук  $n$  е броят на оксиетиленовите звена в молекулата на ПАВ,  $V_E$  — обемът на едно оксиетиленово звено. За енергията съответно се получава

$$(10) \quad G_0 = \frac{kT}{V_w} \left[ \chi \frac{l_m^2}{l} - l_m - l \left( 1 - \frac{l_m}{l} \right) \ln \left( 1 - \frac{l_m}{l} \right) \right].$$

Съществен параметър в тези формули освен  $l_m$  е параметърът на смесване  $\chi$ . Според Наррет [13] стабилизиранието на лиофобни золи е възможно при  $\chi \leq 1/2$ . Ако се свърже стабилизацията с разклиняващото налягане, лесно може да се покаже, че тези представи на Наррет са свързани с приближената форма на  $\Pi_0$ . Действително при  $l_m/l < 1$  (при го-



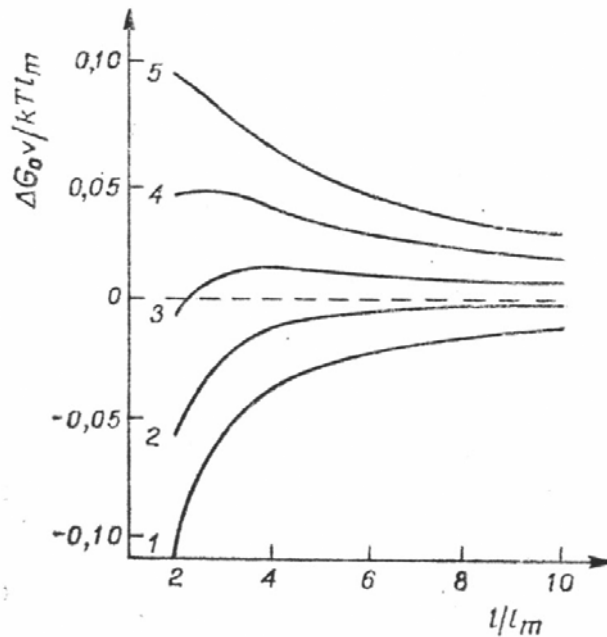
леми дебелини или при малки концентрации на ПАВ във филма) можем да развием в ред по степените  $\Pi_0$  и  $G_0$  от (9) и (10). Като се пренебрегнат членовете от по-висок ред, се вижда, че

$$(11) \quad \Pi_0 = -\frac{kT}{V_w} (\chi - 1/2) \frac{l_m^2}{l^2}$$

и

$$(12) \quad G_0 = \frac{kT}{V_w} (\chi - 1/2) \frac{l_m^2}{l^2}$$

От (11) е ясно, че  $\Pi_0 > 0$  при  $\chi < 1/2$ , т. е. може да компенсира  $\Pi_{yw}$ , което е необходимо условие за равновесието на филма. От (9) обаче става ясно поради наличието на логаритмичен член, че за произволни стойности на  $\chi$  ще има област от дебелини, за които  $\Pi_0$  ще е положително.

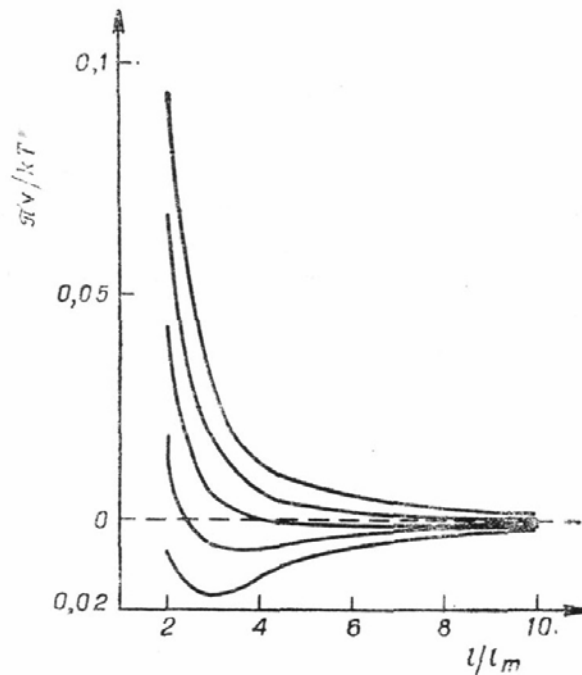


Фиг. 4

На фиг. 4 и 5 е показана зависимостта на  $\Pi_0$  и  $G_0$  от параметъра  $l_m/l$  за различни стойности на параметъра  $\chi$ . Криви 1, 2, 3, 4, и 5 от тези фигури съответствуват на стойности на  $\chi$  0,4, 0,5, 0,6, 0,7 и 0,8. От тях се вижда, че винаги съществува интервал от дебелини, в които осмотичната компонента на разклиняващо налягане е положителна. Това показва принципната възможност стеричните взаимодействия да компенсират склинящото действие на Ван-дер-Ваалсовите сили във филма. С влошаването на разтворителя, т. е. нарастването на  $\chi$ , възниква минимум в зависимостта  $\Pi_0(l)$  при  $\chi > 1/2$ , който се задълбочава и измества към по-малките дебелини.

От изложеното дотук става ясно, че  $\Pi_0$  и  $G_0$  са функции на равновесната дебелина  $l$  и параметъра  $\chi$ .  $l_m$  може да бъде определено от дан-

ните за адсорбцията на ПАВ  $\Gamma_s'$ , получени в [11]. Тогава от условията за равновесие (1) и (3), определяйки  $\Pi_{\text{ГВ}}$  от получената формула за изследваните от нас филми в [12] и формула (9) и (10) за стеричното взаимодействие, може да бъде изчислена равновесната дебелина на



Фиг. 5

филма и параметъра на смесване  $\chi$  за различни концентрации на електролит. Капилярното налягане е изчислявано по

$$(13) \quad P_c = 2\sigma' \frac{R \cos \varphi - r \sin \theta}{R^2 - r^2},$$

където  $\varphi$  е ъгълът на омокряне на държателя на двойноудълбнатата капка от мениска,  $R$  — радиусът на мениска,  $r$  — радиусът на филма,  $\theta$  — контактният ъгъл, от данните, публикувани в [8]. Изчисленията поради сложния характер на уравненията бяха извършени на компютър ИЗОТ 310. Получените стойности са показани в табл. 2.

Таблица 2

$c_e$ (M)	1,0	1,3	1,6	2,0	2,4
$l$ (Å)	42,1	41,9	41,6	42,2	42,2
$\chi$	0,54	0,53	0,53	0,56	0,56



## 3. ОБСЪЖДАНЕ

Получените резултати, цитирани в табл. 2, показват, че равновесната дебелина остава постоянна при различни концентрации на електролит. Ще подчертаем, че под дебелина разбираме в съответствие с модела, използван за описание на осмотичното разклинящо налягане, дебелината на оксиетиленовия слой. Ако се предположи, че полиоксиетиленовата част на молекулата на ПАВ има конформация на статистическо кълбо, удвоената дебелина на оксиетиленовия слой ще бъде около 25 Å, т. е. по-малка от изчислената, а ако се допусне, че има меандрова конформация, удвоената дебелина ще бъде около 66 Å или по-голяма [15]. Това показва, че вероятно хидрофилните опашки на молекулите на ПАВ във филма са притиснати или двата адсорбционни слоя са проникнали един в друг, което съответствува на представите за стеричното взаимодействие [16]. Тези резултати съответствуват на данните, получени за  $\chi$  ( $\chi > 1/2$ ). От табл. 2 се вижда, че в изследвания интервал от концентрации преобладава взаимодействието между оксиетиленовите звена ( $\chi > 1/2$ ) [17], което вероятно е отговорно за тангенциалното равновесие.

Нарастването на  $\chi$  при концентрации на електролит 2,0 и 2,4 М съответствува на изсолващото действие на електролита, т. е. „влошаването“ на разтворителя. По-ниската стойност на  $\chi$  при концентрации 1,3 и 1,6 М е по-трудно да бъде обяснена, но вероятно тя се дължи на сложния смесен ентропийно енталпийен механизъм на взаимодействие [13].

В заключение бихме искали да подчертаем, че в настоящата работа е показана принципната възможност да се получат равновесни филми от НПАВ при високи концентрации на електролит въз основа на представата за стерични взаимодействия във филма.

Постъпила на 9. III. 1979 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Napper, D. H. — J. Coll. Interface Sci., **33**, 384 (1970); Vincent, B. — Adv. Coll. Interface Sci., **4**, 193 (1974); P. Vachi, — J. Coll. Interface Sci., **47** (1974) 100.
2. Corkill, M. I., F. I. Goodman, P. C. Ogden, R. I. Tate. — Proc. Roy. Soc., **273A** (1963) 84.
3. Richmond, P. R. — J. Chem. Soc. Faraday Soc. II, **70** (1974) 1950.
4. Smutzer, E. — Zs. Phys. Chem, **204** (1955) 131.
5. Bell, G. M., S. Levin. — J. Chem. Phys., **49** (1968) 4584.
6. Ексерова, Д. Непубликувано съобщение.
7. Шелудко, А. — Год. Соф. унив., Хим. фак., **59** (1964/1965) 263.
8. Григоров, Л. С., И. Б. Иванов, Т. Б. Коларов, Т. Крумова. — Год. Соф. унив., Хим. фак., **68** (1973/1974) 339.
9. Derijagin, B., Kussakov. — J. Colloid Inter. Sci., **19** (1964) 113.
10. Тошев, Б., И. Иванова. — Год. Соф. унив., Хим. фак., **67** (1972/1973) 11.

11. Григоров, Л. С., И. Б. Иванов, Т. Б. Коларов. — Год. Соф. унив., Хим. фак., **70**, кн. 1 (1975/1976) 195.
12. Григоров, Л. С., Х. Василев. — Год. Соф. унив., Хим. фак., **71** (под печат).
13. Наррег, Д. Н. — Proc. R. Austr. Chem. Inst. novem. (1971) 327.
14. Тошев, Б. В., И. Б. Иванов. — Год. Соф. унив., Хим. фак., **65** (1970/1971) 329.
15. Van Vorst Vader, F. — Trans. Faraday Soc., **56** (1960) 1678; Rösch, M. — In Nonionic Surfactants, ed. M. Shik. 1. New Vork, Marcel Dekker, 1967, 753.
16. Bagchi. — J. Coll. Interface. Sci. (in press).
17. Хил, Т. Л. Увод в статистическата термодинамика, ред. И. Б. Иванов. С., Наука и изкуство, 1972.

## ADSORPTION AND DISJOINING PRESSURE IN FOAM FILMS STABILIZED WITH NON-IONIC SURFACTANTS AT HIGH ELECTROLYTE CONCENTRATIONS

*L. S. Grigorov and I. B. Ivanov*

Central Laboratory for Electrochemical Power Sources,  
Bulgarian Academy of Sciences  
Department of Physical Chemistry

(Summary)

The surfactant adsorption in the film is determined on the basis of the experimental results published in the last articles on foam-film tension stabilized by lauryl ether or polyoxyethylene glycol ( $C_{12}EO_{18}$ ) in the presence of KCl as electrolyte. Theoretical ideas for the film structure are used by assuming that the film is composed as a double surfactant adsorption layer; on the basis of these ideas the adsorption of electrolyte has been calculated. It is shown that the relative change of the surfactant adsorption in the film does not exceed 0.1 per cent with respect to that of the large surface (meniscus surface). On the basis of these results the equilibrium of the films is studied under conditions of mechanical equilibrium of the film. An attempt is made to calculate the van der Waals and osmotic components of the disjoining pressure. Values for the equilibrium film thickness and mixing parameter are obtained that are in good agreement with literature data. The results obtained show that it is possible to interpret the equilibrium of foam films, stabilized by non-ionic surfactants at high electrolyte concentrations in terms of the structural component of the disjoining pressure.

Received March 9, 1979